



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위 논문

Na_xCoO_2 의 고온 결함 구조

Defect Structure of Na_xCoO_2

2018년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

주원효

초 록

열전재료의 고온안정성 문제를 해결하기 위해 산화물계 열전재료의 개발이 꾸준히 요구되어 왔으나, 열전성능 면에서 기존의 금속간화합물 재료에 비할 만한 수준의 것은 오랫동안 발견되지 않았다. 1997년 Na_xCoO_2 물질계의 재발견과 함께 비로소 산화물계 열전재료에 대한 개발이 가속화되었으나, 현재에 이르기까지 본 물질계에 대한 결함화학적인 분석은 미진한 실정이며, 이에 따라 고온 평형 물성, 특히 고온 물질, 전하 이동 특성에 대한 이해도는 부족한 상태이며, 이는 본 물질계의 물성 예측 및 그에 기반한 물성 설계 면에서 약점이다. 이에 따라 본 연구에서는 Na_xCoO_2 물질계의 고온결함구조 분석을 통해 이러한 고온 물성에 대한 이해도를 넓혀가고자 한다.

이를 위해 현재까지 Na_xCoO_2 물질계에 대해 알려진 정보들을 종합하여 예상되는 이상 결함구조를 제시한 뒤, 결함구조에 의존하는 특성들인 산소 부정비량, 전기전도도, 열기전력을 측정하여 이상 결함구조와 비교하여 차이점을 파악하고, 그 원인을 분석하여 이상 결함구조에 비이상 성분을 추가하여 수정하는 방식으로 새로운 결함구조

를 제시하였다. 그 결과, Na_xCoO_2 물질계에 내의 고농도의 홀에 의한 degeneracy 효과를 고려한 비이상 결합구조가 산소 부정비량, 전기전도도, 열기전력 실험 결과를 일관되게 설명할 수 있음을 알 수 있었고, 나아가서는 유사한 layered cobaltate 구조를 가지는 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ 에서도 동일한 비이상 결합구조로 산소 부정비량과 열기전력을 해석할 수 있었다.

주요어 : Na_xCoO_2 , nonstoichiometry, 비이상 결합 구조, hole degeneracy, $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$

학 번 : 2010-20636

목 차

1. 서론	1
1.1. 연구목적 및 배경	1
2. 문헌 연구.....	6
2.1. Na_xCoO_2 의 결정 구조	6
2.2. 전자 구조	16
2.3. 전기적 특성	21
2.4. 결합 구조	34
3. 실험 방법.....	53
3.1. 시편의 제조.....	53
3.2. 산소 부정비량 측정	58
3.3. 전기전도도 측정	74
3.4. 열기전력 측정	77
4. 실험 결과 및 토의	78

4.1. 주 결함종의 결정	78
4.2. 결함화학적 분석	81
4.3. 산소 부정비량과 상안정성	91
4.4. 전기전도도	105
4.5. 열기전력	118
4.6. positive deviation 현상의 열역학적 분석	124
4.7. positive deviation을 고려한 defect structure	139
4.8. 다른 계에서의 적용성	153
5. 결론	159
참고문헌	162

List of Figures

Figure 1.1. Figure of merit(ZT) of various thermoelectric materials. [7]

Figure 2.1. Na coordination and stacking sequence for various phases of Na_xCoO_2 [12]

Figure 2.2. Crystal structure of γ - Na_xCoO_2 [18]

Figure 2.3. Elevation diagram of γ - Na_xCoO_2

Figure 2.4. Na ordered structures of Na_xCoO_2 . The dashed lines represent triangular lattice of Co. Large red open circles and small red dots represent Na positions in $z=0.34c$ and $z=0.84c$, respectively. [15]

Figure 2.5. Electron diffraction patterns in (001) plane at different temperatures. [19] Diffraction patterns except for those of being indexed as $\{110\}$ come from Na supercell structures.

Figure 2.6. Mean Co valence of Na_xCoO_2 and Li_xCoO_2 measured by cerimetric titration [21]

Figure 2.7. (a) Electronic structure of Na_xCoO_2 without distortion in CoO_6 octahedra. (b) That with distortion in CoO_6 octahedra. (c) Schematic diagram of density of states (DOS) with distortion in CoO_6 octahedra.[25]

Figure 2.8. Electrical resistivity of Na_xCoO_2 with x; 1 ($x \approx 0.71$), 2* ($x \approx 0.75$), 3 ($x \approx 0.80$), 4 ($x \approx 0.85$), 5 ($x \approx 0.88$), 6 ($x \approx 0.89$), 7 ($x \approx 0.96$), 8 ($x \approx 0.97$), 9* ($x \approx 0.99$), 10* ($x \approx 1.0$).[30]

Figure 2.9. Electrical conductivity(a) and thermoelectric power(b) of Na_xCoO_2 at $300 < T/K < 1100$. [31]

Figure 2.10. Electrical conductivity of $\text{Na}_{0.78}\text{CoO}_2$ in O_2 , air and H_2 atmosphere.[31]

Figure 2.11. Electrical conductivity of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ with respect to temperature and oxygen activity.[36]

Figure 2.12. Electrical conductivity(a) and thermoelectric power(b) of $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ in the case of $\delta = 0.09, 0.12, 0.14, 0.16$. [38]

Figure 2.13. Electrical conductivity of $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ with respect

to temperature and oxygen activity.[38] It shows 1/20–1/10 slopes also in $\log a_{O_2} < -1$ range.

Figure 2.14. Schematic representations of local states of Co^{3+} and Co^{4+} . [40] (a) low spin, (b) intermediate spin, (c) high spin

Figure 2.15. $\frac{\partial \ln[h^\bullet]}{\partial \ln a_{O_2}}$ as a function of oxygen nonstoichiometry,

w when each indicated defects are majority, where $w = [V_o^{\bullet\bullet}]$ or $w = 2[Co_{Na}^{\bullet\bullet}]$ [37]

Figure 2.16. Oxygen nonstoichiometry of $Na_{0.7}CoO_2$ [37]

Figure 2.17. Formation energies of various vacancies of $Na_{0.5}CoO_2$. [43]

Figure 2.18. Formation energy of $V_o^{\bullet\bullet}$ of Na_xCoO_2 at $T=1000K$ and $\log a_{O_2}=0$ with respect to x. [23]

Figure 2.19. $V_o^{\bullet\bullet}$ concentration (or δ) of $Na_{0.75}CoO_{2-\delta}$ system evaluated by ab initio calculation. [23]

Figure 2.20. Crystal structure of $(Ca_2CoO_3)_{0.62}(CoO_2)$. [51]

Figure 2.21. Oxygen nonstoichiometry of $(Ca_2CoO_3)_{0.62}(CoO_2)$

and best fitted results [49] in the case of (a) ignoring $V_{O, RSL}^{\bullet\bullet} - Co'_{Co, RSL}$ interaction and (b) considering $V_{O, RSL}^{\bullet\bullet} - Co'_{Co, RSL}$ interaction.

Figure 3.1. XRD result of calcined samples. Only for $x=0.625$, Co_3O_4 secondary phase is observed.

Figure 3.2. Schematic diagram of coulometric titration cell.

Figure 3.3. Confirming sealing performance of coulometric titration cell. EMF of YSZ disk between inside and outside of the cell (E) is maintained after outside $\log a_{O_2}$ is changed from -0.7 to -2 , which means the cell is hermetically sealed.

Figure 3.4. The representative example of raw result of coulometric titration. Current flowing with $-1mA$ for 1000s start at the marked (\downarrow) positions.

Figure 3.5. Schematic diagram of thermogravimetry measurement system.[56]

Figure 3.6. The representative example of raw result of thermogravimetry. Mass change due to oxygen in/out reaction starts when $\log a_{O_2}$ is changed.

Figure 3.7. Weight change under reaction with H_2 .

Figure 3.8. XRD result of residues after the decomposition of Na_xCoO_2 by H_2 . Every peaks can be indexed by NaOH or Co.

Figure 3.9. Schematic diagram of a cell for electrical conductivity and thermopower measurement.

Figure 4.1. Change in concentrations of majority defects, V'_{Na} , $Co^{\bullet\bullet}_{Na}$ and h^{\bullet} , when x is fixed as $x < 1$

Figure 4.2. Relative oxygen nonstoichiometry ($\Delta\delta$) of Na_xCoO_2 to the reference condition, $700^\circ C$ and $\log a_{O_2} = -1$. (a) x is fixed as $x = 0.706$, (b) T is fixed as $T = 700^\circ C$

Figure 4.3. Absolute oxygen nonstoichiometry (δ) of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x = 0.706$, (b) T is fixed as $T = 700^\circ C$

Figure 4.4. Decomposition a_{O_2} of Na_xCoO_2 . Solid line is result of linear least square fit for evaluating standard reaction enthalpy by eq.(4.25)

Figure 4.5. XRD result of decomposition products. Only $NaCoO_2$ and CoO are detected.

Figure 4.6. Electrical conductivity of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$

Figure 4.7. Representative conductivity relaxation curve for oxygen partial pressure change, 0.02 ± 0.02 to -0.80 ± 0.02 . Solid line is best fitted result with (4.27)

Figure 4.8. Chemical diffusivities of 2 species of Na_xCoO_2 .

Figure 4.9. Electrical conductivity of Na_xCoO_2 as a function of oxygen nonstoichiometry. Solid line is visual guidance for showing slope=1.

Figure 4.10. Hole mobility of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$.

Figure 4.11. Hole mobility presented as a function of $T^{-3/2}$. It shows linear proportion to $T^{-3/2}$ with linear correlation factor of 0.999, which means band conduction is valid in this system.

Figure 4.12. Thermoelectric power of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$

Figure 4.13. Normalized thermoelectric power vs. electrical

conductivity of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$

Figure 4.14. δ dependence of $\Delta\bar{H}_o^M$ for the systems known as having positive deviation, ideal, and negative deviation. [80–82] Solid lines represent theoretical behaviors. [78, 83]

Figure 4.15. δ dependence of $\Delta\bar{H}_o^M$ for Na_xCoO_2 . $\frac{\partial\Delta\bar{H}_o^M}{\partial\delta} > 0$ represents this system shows positive deviation.

Figure 4.16. Accuracy of various approximation formulae of Fermi function.[85, 86, 90] Nilsson approximation shows widest validity range.

Figure 4.17. Fitting result with defect model includes positive deviation of hole. Solid lines are best fitted result by (4.56)

Figure 4.18. Activity coefficient of hole evaluated from defect model includes positive deviation of hole.

Figure 4.19. Standard oxidation free energy, enthalpy and entropy evaluated from oxidation reaction constant in Table 4.5.

Figure 4.20. Thermoelectric power evaluated from defect model includes positive deviation of hole. Solid lines are best fitted result by (4.58)

Figure 4.21. Oxygen nonstoichiometry of $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ evaluated by positive deviation model.

Figure 4.22. Thermoelectric power of $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ evaluated by positive deviation model.

List of Tables

Table 2.1. Structural classification of Na_xCoO_2 with respect to Na content, x [12]

Table 2.2 Thermoelectric power of $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ predicted using Heikes formula for different spin states.[38, 40]

Table 2.3. Information about formation energies or concentrations of defects from ab initio calculations.

Table 3.1. ICP result of calcined samples

Table 4.1. List of possible Brouwer approximations of Na_xCoO_2 .

Table 4.2. List of possible Brouwer approximations of Na_xCoO_2 .

Table 4.3. Weight loss and absolute oxygen nonstoichiometry obtained from reaction with H_2 .

Table 4.4. H^{xs} , and δ dependence of H^{xs} and $\Delta\bar{H}_o^M$ in the case of system shows positive deviation, ideal, and negative deviation behavior.

Table 4.5. Fitting parameter of solid lines in Figure 4.17a

Table 4.6. Fitting parameter of solid lines in Figure 4.17b

Table 4.7. Fitting parameter of fitting results in Figure 4.20.

Table 4.8. Fitting parameter of positive deviation model.

1. 서론

1.1. 연구목적 및 배경

최근 온실가스 감축을 비롯한 환경적 이슈가 단순한 우려의 수준이 아니라, 관련 제품의 설계 사양에까지 영향을 미치는 구체적인 규제가 되어가고 있다. 이미 교토의정서에 명시되었던 온실가스 배출권 거래제는 시행 중에 있으며, 2000년대 이후로 심해진 EU의 환경규제는 디젤 자동차 시장에서 폭스바겐과 같은 주요 생산자에게 중대한 문제로 다뤄지고 있다. 이에 따라 에너지 업계에서는 에너지의 생산 효율을 높이거나 에너지 생산 과정에서 발생하는 환경 오염 물질을 줄이는 등의 방향으로 더 친환경적인 방법으로 에너지를 생산하기 위해 노력하고 있다.

그 중 열전재료를 이용한 에너지하베스팅(energy harvesting)은 일반적으로는 발전에 사용하기 어려운, 에너지 밀도가 낮은 폐열로부터 전기를 생산해낼 수 있는 기술이다. 이는 기존의 에너지 생산 설비에 더해 에너지하베스팅을 위한 설비를 따로 갖추으로써 추가적인 오염

을 발생시키지 않고도 에너지를 더 생산해낼 수 있다는 점에서 중요하게 여겨졌는데, 특히 개별 자동차 단위 같은 소규모에서부터 거대 산업단지와 같은 대규모에서도 사용 가능한 범용성을 가지고 있기 때문에 주목 받고 있다. 이러한 에너지하베스팅은 기본적으로 복잡한 부대 시설이나 구조물이 필요하지 않고, 열전재료가 가지는 열적, 전기적 물성 자체를 통해 에너지를 생산하기 때문에 열전재료의 에너지 변환 효율 자체가 가장 중요한 영향을 미치는데, 현재 상업적으로 가장 널리 사용되는 BiTe계 같은 경우, 온도나 온도 차이와 같은 사용 조건에 따라 다르지만 10% 대의 효율을 보인다고 알려져 있다.[1]

이러한 열전재료가 널리 쓰이기 위해 해결되어야 할 중대한 이슈 중 하나는 고온안정성이다. 열전재료를 이용한 에너지하베스팅은 온도 차이를 구동력으로 사용하기 때문에 필연적으로 고온 환경에 노출될 수밖에 없고, 앞에서 언급된 BiTe계를 비롯해 성능이 뛰어난 것으로 알려진 열전재료들은 주로 금속간 화합물이기 때문에 [2, 3] 고온 환경에서 용해되거나 산화되는 등으로 인한 성능 저하를 피할 수 없다. 그래서 열전재료 연구자들은 고온과 산화 분위기에 저항성을 가진 재료, 예를 들면 산화물 재료에서 뛰어난 성능을 가진 열전재료 후보를 물색하고 있었으나, 일반적으로 산화물 재료의 열전 성능은 금속 화합물의 그것에 비하면 작은 수준이어서 상업적인 경쟁력은 부

족한 상태였다.[4]

1997년, Terasaki 등[5]은 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 단결정에서 기존의 금속간 화합물과 비견될 만한 수준의 열전성능을 발견하였다. 이후의 연구로부터 Na_xCoO_2 계 중에서는 x 가 0.7 근처의 값을 가지는 γ 상이 가장 높은 수준의 열전성능을 보임이 확인되었다.[6] 한편, Figure 1.1에서 볼 수 있는 것처럼 Na_xCoO_2 계에서와 같은 CoO_2 층상구조(layered structure)를 가지는 다른 유사한 물질계들, 즉 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_q\text{CoO}_2$ ($q \sim 0.62$)와 $(\text{Bi}_{1.74}\text{Sr}_2\text{O}_4)_q\text{CoO}_2$ ($q \sim 0.55$) 등에서도 역시 지금까지의 산화물 열전재료에서 볼 수 없었던 높은 열전성능이 발견되었다.[7]

재료의 물성, 특히 열전성능에 직접적인 영향을 미치는 전기적 물성은 결함구조를 통해 체계적으로 이해될 수 있다. 재료의 전기적 물성은 어떤 결함종이 얼마만큼의 농도로 존재하며, 그 이동도(mobility)는 얼마인지에 따라 결정되는 것이며, 여기서 특정 결함종의 농도와 이동도는 기본적으로 열역학적 변수-온도 및 특정 성분의 화학 퍼텐셜(chemical potential)-에 따라 결정되는 것이기 때문이다. 따라서 재료의 결함구조를 정량적으로 분석해낸다면 원하는 물성을 얻어내기 위해 어떠한 열역학적 조건을 조성해 주어야 할지를 예측할 수 있고,

나아가서는 재료의 물성을 향상시키기 위해 어떻게 해야 할지에 대한 단서를 제공한다.

현재 앞서 언급된 CoO_2 층상구조를 가지는 물질계들 중 가장 단순한 Na_xCoO_2 계에서조차 이러한 결함구조를 정량적으로 분석한 예는 한 건 뿐이었으며, CoO_2 층상구조를 가지는 다른 물질계를 모두 포함해도 총 두 건에 불과하다. 더구나 이러한 물질계에서 어떤 결함종이 주요하게 나타나는지조차 확실하게 알려진 바가 없다. 이에, 본 연구에서는 Na_xCoO_2 중에서도 열전재료로 가장 각광받고 있는 γ - Na_xCoO_2 계에서 지금까지 알려진 결정학적, 전기적, 결합화학적 분석을 토대로 주요 결함종을 예측하고, 전하적정법(coulometric titration)과 열중량분석법(thermogravimetry)를 이용하여 측정된 산소 부정비량(oxygen nonstoichiometry)을 토대로 결함구조를 정량적으로 분석하고자 한다. 이를 토대로 열전성능을 결정짓는 주요한 두 가지 전기적 물성인 전기전도도(electrical conductivity)와 열기전력(thermopower, or Seebeck coefficient)이 이러한 결함구조 하에서 열역학적 변수에 따라 어떠한 의존성을 갖는지 확인하고자 한다.

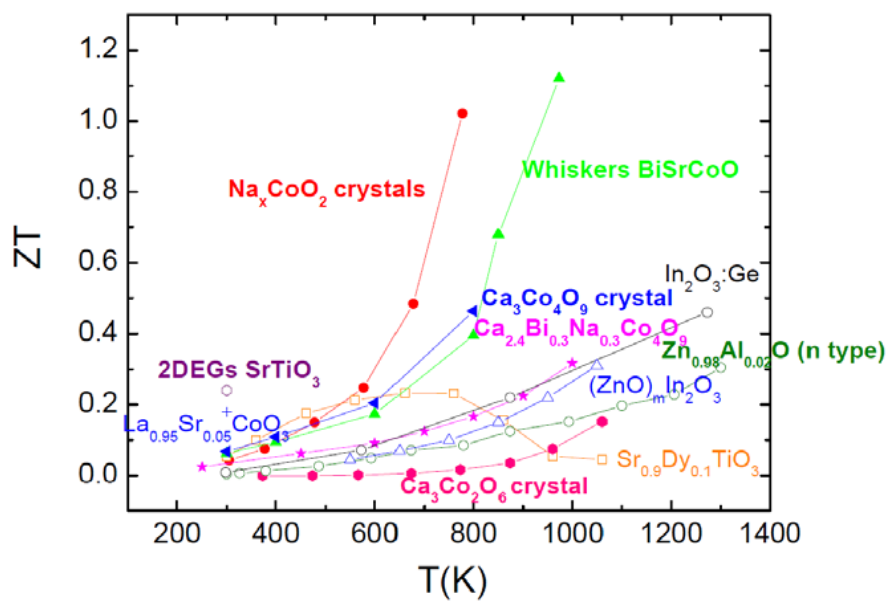


Figure 1.1. Figure of merit(ZT) of various thermoelectric materials. [7]

2. 문헌 연구

2.1. Na_xCoO_2 의 결정 구조

Na_xCoO_2 는 CdI_2 -type의 CoO_2 층과 Na 층이 번갈아 나타나는 층상구조를 이루고 있다.[8, 9] 여기서 CdI_2 -type의 CoO_2 층은 CoO_6 팔면체가 edge-sharing하며 연속적으로 이어져 있는 형태를 띠고 있는데, 달리 표현하자면 O가 hexagonal close packed(HCP) 구조의 일부분($0 < z < 0.5c$)의 형태를 이루고 있고, HCP 구조의 octahedral site에 Co가 들어 있는 형태이다. Na_xCoO_2 는 Na 농도에 따라 몇 가지의 다른 상을 보이는 것으로 알려져 있는데,[10] CoO_2 층의 구조는 Na 농도와 무관하게 동일하지만 CoO_2 층들 사이의 위치 관계는 Na 농도에 따라 O의 stacking sequence가 ABC, ABBA, ABBCCA 등으로 달라지게 된다. 여기서 A는 O가 $00z$ 위치에 존재하는 경우, B는 O가 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}z$ 위치에 존재하는 경우, C는 O가 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$ 위치에 존재하는 경우이다. 결과적으로 이렇게 달라지는 CoO_2 층의 stacking 상태 변화로 인해 CoO_2 층 사이의 Na가 들어갈 공간이 O에 대해 octahedral, tetrahedral, trigonal prismatic coordination

중 어떤 것을 가지는지가 달라진다.[11]

이러한 Na의 농도에 따른 결정 구조의 변화는 Fouassier 등[10]에 의해 최초로 보고되었는데, $500 < T/^{\circ}\text{C} < 800$ 범위에서 Na 농도가 $x=1$ 에서 감소함에 따라 α 상(R3m), α' 상(C2/m), γ 상($P6_3/\text{mmc}$), β 상(C2/m)으로 변해간다. 여기서 α' 상은 α 상이 monoclinic distortion을 일으킨 경우이다. 각 상이 존재하는 Na 농도 범위를 표 2.1에 정리하였다.[10, 12] 각 상을 명명함에 있어 α , α' , γ , β 를 각각 O3, O3', P2, P'3로 표현하기도 하는데,[11] 이때 α 상을 뜻하는 O3의 경우 Na가 octahedral coordination을 가지며 O는 A, B, C의 3가지 stacking 위치가 있다는 것을 뜻한다. 이 상에서는 O가 ABCABC...의 stacking sequence를 가진다.[11] γ , 혹은 P2 상에서는 Na가 trigonal prismatic site에 존재하며, O는 A, B 2가지의 stacking 위치가 있으며, 이들의 stacking sequence는 ABBAABBA...이다. β , 혹은 P'3 상에서는 Na가 trigonal prismatic site에 존재한다는 점은 γ 상과 같지만, O가 A, B, C 3가지의 stacking 위치를 가지며, 이들의 stacking sequence가 ABBCAABBCA... 라는 점에서 차이를 보인다. 이들 상의 구조를 Figure 2.1에서 확인할 수 있다.

Na_xCoO₂의 열전특성은 Na 농도 x 가 $0.64 \leq x \leq 0.74$ 범위에서 나타나는 γ 상에서 가장 좋다는 것이 이미 잘 알려져 있다.[6] γ -Na_xCoO₂의 구조를 좀더 자세히 살펴보자면, Figure 2.2, Figure 2.3에서 볼 수 있는 것처럼 CoO₂ layer 사이의 trigonal prismatic site가 2가지 존재함을 확인할 수 있다. 이 2가지의 trigonal prismatic site는 인접한 CoO₆ octahedron과 face-sharing을 하는지, 혹은 edge-sharing을 하는지에 따라 Na_f site와 Na_e site로 구분되는데, Na_f site는 Co site로부터 [001] 방향으로 c 축 길이의 0.25배만큼 떨어져 있지만 Na_e site는 이에 더해, [210] 방향으로도 a 축 길이의 0.58배만큼 떨어져 있기 때문에[9], 결과적으로 Na_e site가 Na⁺-Co³⁺간 거리가 더 멀다. 따라서 Na_e site가 정전기적 에너지 면에서 더 안정하다.[13, 14]

이러한 정전기적 에너지 차이 때문에 thermal disorder 효과가 적은 저온에서는 이온간 정전기적 상호작용에 의해 정전기적 퍼텐셜 에너지를 최소화하도록 Na 이온이 분포되면서 Figure 2.4에서 볼 수 있는 바와 같은 Na supercell 구조가 생긴다.[14, 15] 이러한 Na supercell 구조는 Na 농도의 작은 차이에 의해서도 변화하는 경우가 있기 때문에 γ 상 영역 내부($0.64 \leq x \leq 0.74$)에서도 상 구분이 생겨나게 된다.[15, 16] 한편, Figure 2.5는 TEM으로 관찰한 electron

diffraction pattern 분석 결과인데, 470K 이상의 고온에서는 Na supercell에 의한 diffraction pattern이 완전히 사라지고 O 혹은 Co에 의한 crystallographic plane에 해당되는 diffraction pattern인 {110}만 남는 것을 확인할 수 있다.[17] 이는 470K 이상의 고온에서는 Na^+-Na^+ 또는 $\text{Na}^+-\text{Co}^{3+}$ 이온간 정전기적 상호작용에 비해 엔트로피 효과가 전체 자유에너지에 미치는 영향이 커지면서, Na ordering 효과가 사라지고 랜덤한 분포를 갖게 되는 것을 의미한다.

Table 2.1. Structural classification of Na_xCoO_2 with respect to Na content, x [12]

composition	structure	Na coordination	stacking sequence
$0.55 \leq x \leq 0.60$	β (P'3)	trigonal prismatic	ABBCCA...
$0.64 \leq x \leq 0.74$	γ (P2)	trigonal prismatic	ABBA...
$x=0.77$	α' (O'3)	octahedral	ABC...
$x=1$	α (O3)	octahedral	ABC...

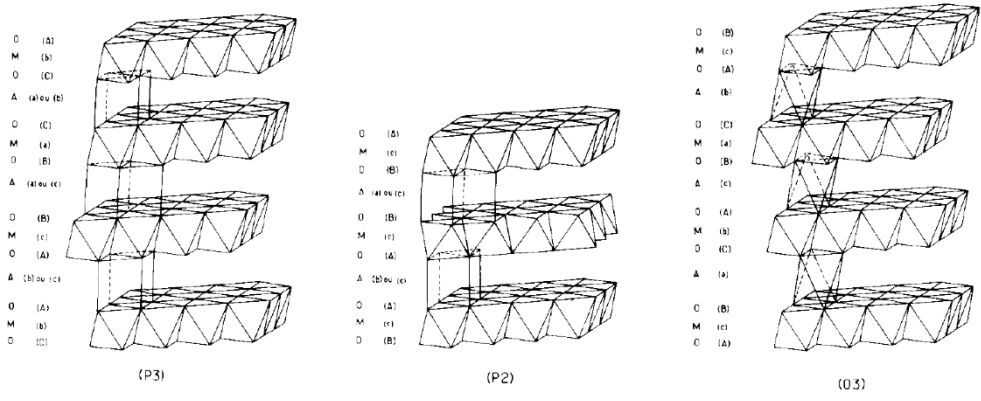


Figure 2.1. Na coordination and stacking sequence for various phases of Na_xCoO_2 [12]

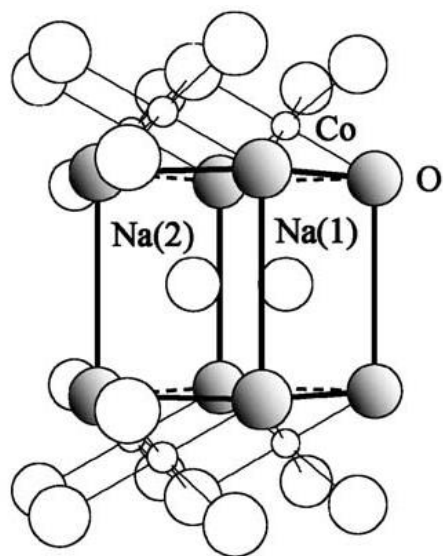


Figure 2.2. Crystal structure of γ - Na_xCoO_2 [18]

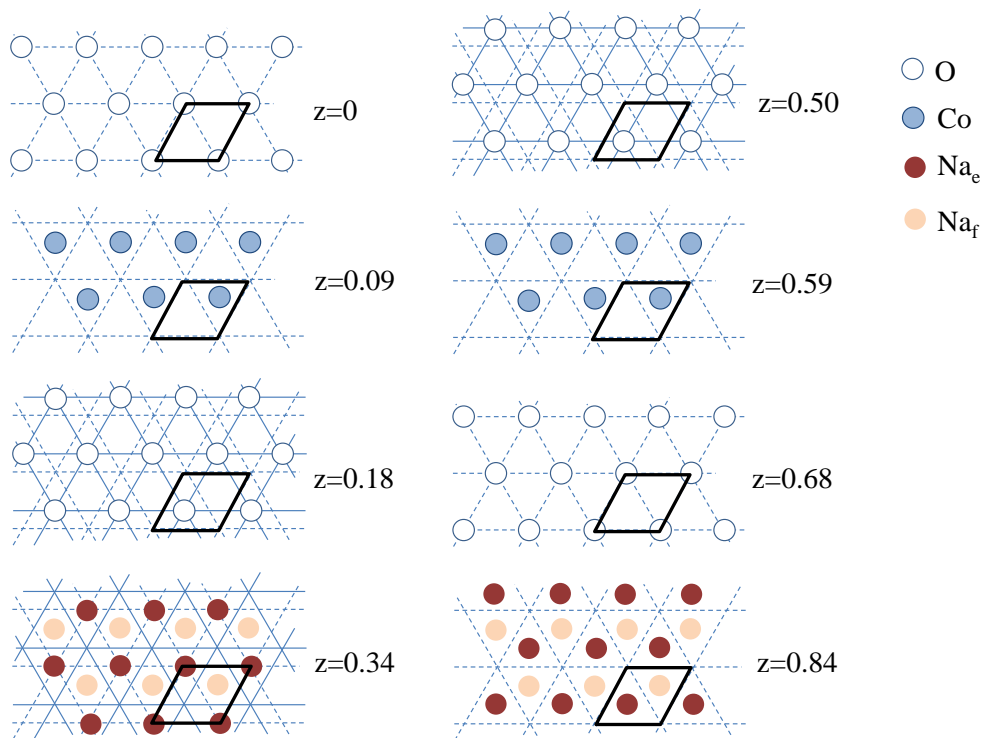


Figure 2.3. Elevation diagram of $\gamma - \text{Na}_x\text{CoO}_2$

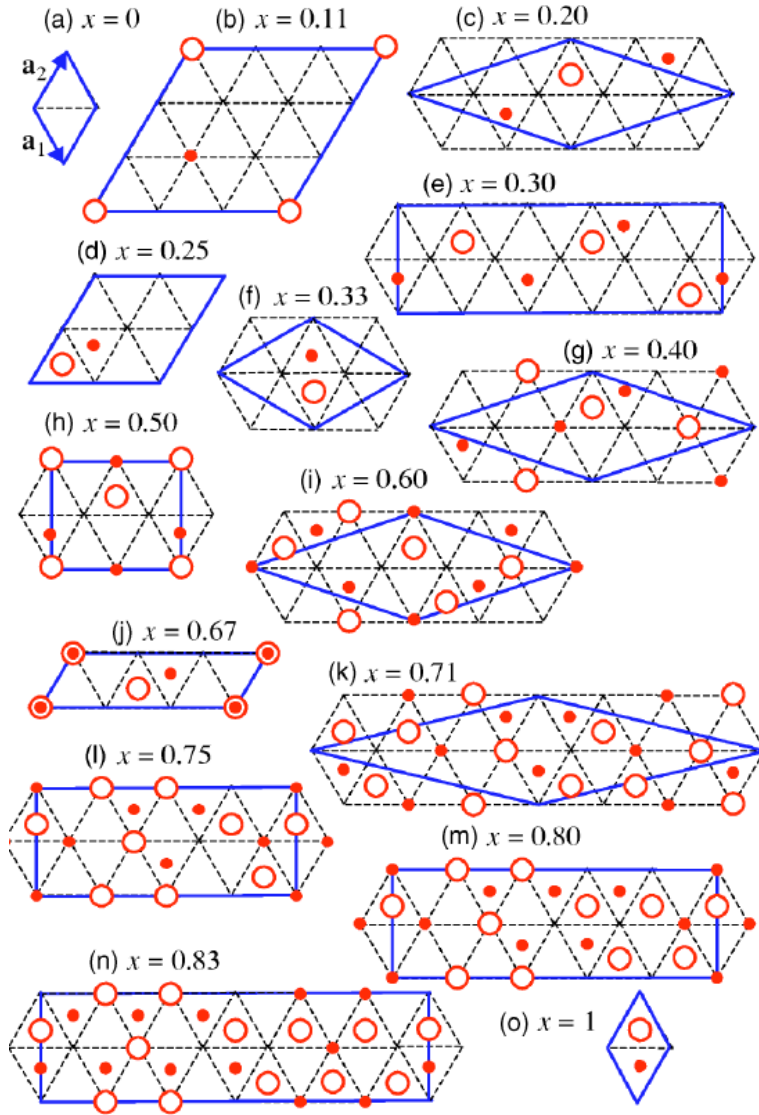


Figure 2.4. Na ordered structures of Na_xCoO_2 . The dashed lines represent triangular lattice of Co. Large red open circles and small red dots represent Na positions in $z=0.34c$ and $z=0.84c$, respectively. [15]

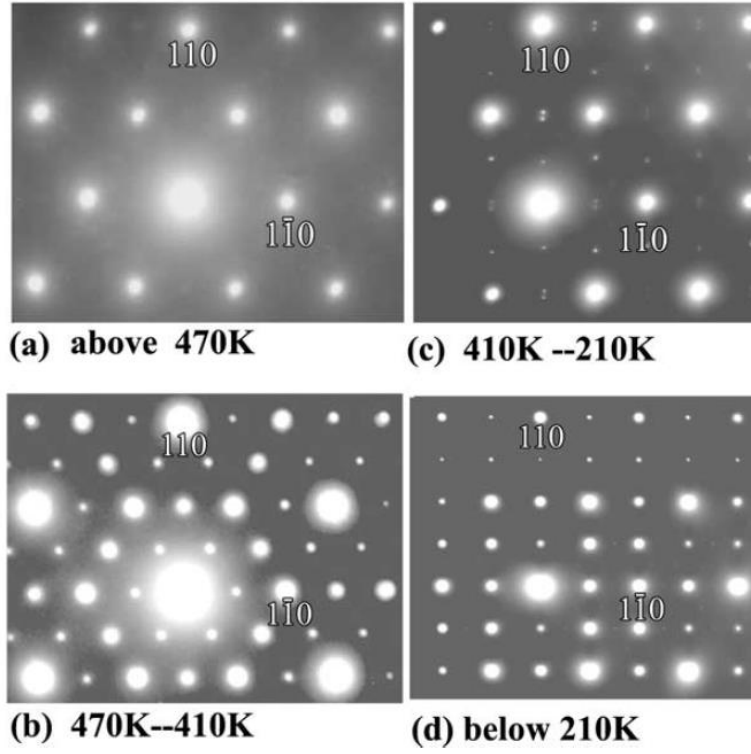


Figure 2.5. Electron diffraction patterns in (001) plane at different temperatures.[19] Diffraction patterns except for those of being indexed as $\{110\}$ come from Na supercell structures.

2.2. 전자 구조

일반적으로 Na_xCoO_2 의 전기적 성질은 CoO_2 layer의 CoO_6 octahedra의 오비탈이 보이는 것으로 알려져 있다.[20] Na 외의 다른 이온들의 양이 일정한 경우를 가정하여 전하중성조건을 적용하면, x 가 1에서 0으로 줄어들에 따라 Co 이온의 평균 원자가가 +3에서 +4로 변해간다. 실제로 x 를 달리하여 합성한 시편에서 cerimetric titration 법으로 Co 이온의 평균 원자가를 측정한 결과를 보면 Figure 2.6에 나오는 것처럼 높은 x 영역에서는 예측한 바와 일치하는 거동을 보이지만, $x < 0.7$ 에서 이 경향에서 벗어나기 시작하여 $x = 0.5$ 이하에서는 Co 이온의 평균 원자가가 거의 일정해지는 것을 확인할 수 있다. 이는 이 영역에서는 O가 정비량인 2를 유지할 수 없어지기 때문으로 보인다.[21]

이러한 평균 원자가의 변화에 의해 Na_xCoO_2 의 전자 구조는 $x = 1$ 일 때 t_{2g} 오비탈이 완전히 차 있는 band insulator가 $x < 1$ 에서 $(1-x)$ 만큼의 홀이 도핑되어 valence band의 t_{2g} 오비탈이 비게 되면서 p-type metallic 거동을 보이는 것으로 해석된다.[22, 23] 한편으로는 반대로 $x = 0$ 에서 $t_{2g}^5 e_g^0$ 의 전자 구조를 갖는 Mott insulator가 x 만

금의 전자가 도핑된 상태로도 볼 수 있다.[22]

Na 농도 변화로 인한 홀/전자 도핑뿐만 아니라 Na 농도 변화가 일으키는 구조 변화가 전자 구조에 영향을 미치기도 하는데, Na 농도가 이상적인 경우인 $x=1$ 에서는 CoO_6 octahedra가 완전한 구조를 이루고 있지만, $x<1$ 에서 Na ordering이 일어나 CoO_2 layer의 구조에도 영향을 미쳐서 CoO_6 octahedra에 distortion이 일어나게 되면 $\text{Co}-\text{O } t_{2g}$ 오비탈의 분리를 일으키게 된다.[20, 22, 24] 이러한 전자 구조의 변화가 Figure 2.7에 나타나 있다. 여기서 페르미 레벨 근처의 좁은 에너지 범위를 가지는 밴드가 a_{1g} 로, 이 밴드 내의 홀은 localized hole에 해당되며, 넓은 에너지 범위를 가지는 e'_g 밴드의 홀은 itinerant hole에 해당된다.[25, 26] 한편, 이러한 전자 구조 하에서 Co 이온의 전하는 평균 원자가로 일정한 것이 아니라 위치 별로 분리된 값을 가지게 된다.[27, 28] 이는 달리 표현하면 Na ordering 때문에 Na가 위치한 바로 근처의 Co 이온과 빈 Na 자리 바로 근처의 Co 이온에 작용하는 정전기적 퍼텐셜이 달라져서 Co 이온의 전하 역시 ordering 되는 것으로 볼 수 있다.

이러한 전자 구조 및 Co 이온의 전하 분리 현상은 Na ordering 및 이로 인한 CoO_6 octahedra의 distortion이 전제된 것이므로, 고온에

서 Na ordering이 없어지는 경우 혹은 저온에서라도 CoO_6 octahedra의 distortion 여부에 따라 상황이 달라질 것으로 예상된다. 이에 대한 실험적 증거는 아직 확실하지 않으나 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 에서의 중성자 회절 실험에서 이러한 distortion이 미미함이 관찰된 바 있다.[29]

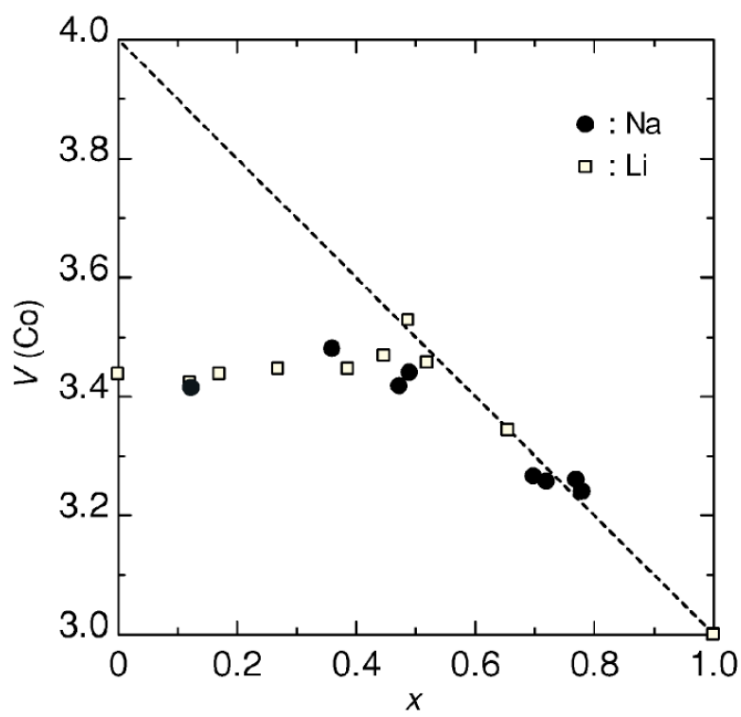


Figure 2.6. Mean Co valence of Na_xCoO_2 and Li_xCoO_2 measured by cerimetric titration [21]

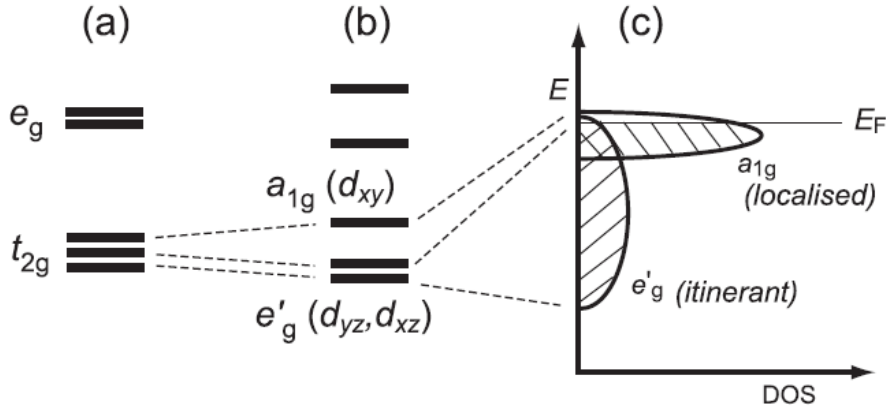


Figure 2.7. (a) Electronic structure of Na_xCoO_2 without distortion in CoO_6 octahedra. (b) That with distortion in CoO_6 octahedra. (c) Schematic diagram of density of states (DOS) with distortion in CoO_6 octahedra. [25]

2.3. 전기적 특성

Na_xCoO_2 는 $x=1$ 인 경우 valence band의 t_{2g} 오비탈이 가득 차 있기 때문에 band insulator 특성을 보이며, $x<1$ 에서는 metallic한 거동을 보임을 2.2절에서 이미 언급한 바 있다. Figure 2.8에서 확인할 수 있듯이 $x<1$ 에서의 비저항은 $x\approx 1$ 인 경우의 1/100 정도로 작은 값을 가지며, 온도가 증가하면서 감소한다.[30] 이러한 metallic 특성은 고온에서도 마찬가지로 나타나는데, Figure 2.9(a)를 보면 $T<1100\text{K}$ 영역까지 온도가 증가하면서 전기전도도가 단조적으로 감소함을 확인할 수 있다.[31] metallic 특성은 일반적으로 band conduction에서 일어나는 것으로 보지만[32] 경우에 따라서 전자 혹은 홀이 localize된 것과 delocalize된 것이 혼재하는 경우에도 delocalize된 전자 혹은 홀의 전하 이동도가 localize된 것에 비해 크기 때문에 전기적 특성은 metallic한 것으로 보일 수 있다.[33]

한편, Na 농도가 작아질수록 홀의 농도는 증가하는데, Figure 2.8, Figure 2.9(a)에서 확인할 수 있듯이 전기전도도는 $x\approx 0.7$ 부근에서 최대가 되며, Na 농도가 이보다 더 작아지면 오히려 감소한다. 이는 홀 농도의 증가와 별개로, 상 변화 및 이에 따른 CoO_6 octahedra의

distortion이 홀의 이동도를 감소시키기 때문으로 해석된다.[31]

열기전력의 경우 Figure 2.9(b)에서 p-type 거동을 볼 수 있으며, 그 크기는 $100\mu\text{V/K}$ 수준으로 비슷한 전기전도도를 갖는 일반적인 metallic 재료들의 경우에 비해 10배 정도 큰 값이다.[5] 또한 x 가 감소하면서 열기전력도 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 전하 나르개 농도가 증가할수록 열기전력의 절대값은 감소하는 일반적인 거동과 일치한다.

한편, 산소 분압에 따른 변화를 Figure 2.10에서 확인할 수 있는데, O_2 분위기에서 air 분위기로 가면서 전기전도도가 전체 온도 범위에서 작아지지만 온도 증가에 대해서는 계속하여 감소하는 것을 확인할 수 있다.[31] 산소 분압을 더 낮추어 H_2 분위기까지 가면 더 이상 같은 거동을 보이지 않는데, 이는 Na_xCoO_2 가 Ar 분위기 이하의 낮은 산소 분압에서는 상분해가 일어나며[34], H_2 와는 반응성까지도 있기 때문이다.[35] 이 연구에서 다루고자 하는 P2 phase에 국한하여 산소 분압의 영향을 좀더 고려해 보면, Molenda 등[36]이 $x=0.7$ 에서 전기전도도의 온도와 산소 분압 의존성을 확인한 바가 Figure 2.11에 나타나 있는데 $-1 < \log a_{\text{O}_2} < 0$ 의 범위에서 $\log \sigma$ 의 $\log a_{\text{O}_2}$ 에 대한 기울기가 $1/20$ 정도인 것을 확인할 수 있다. 기울기가 양수인

것은 p-type임을 뜻하며, 이는 열기전력 및 전자구조로부터 알려진 것과 일치한다. 한편 1/20의 기울기는 홀이 Na vacancy와 전하 보상을 하는 외인성 영역에서 보일 1/4에 비하면 작은 값으로, 이에 대해 Stoklosa 등[37]은 결합 모델 분석을 통해 이러한 작은 기울기가 나타날 수 있음을 보인 바 있다. 이에 대한 자세한 소개는 다음 절에서 진행될 예정이다.

다음으로 Tsai 등[38]은 산소분압 대신 급랭을 통해 산소부정비량(δ)을 고정하여 결과적으로 홀 농도를 고정하여 전기적 특성을 측정하였는데, 그 결과가 Figure 2.12에 소개되어 있다. 해당 연구에서 채택한 표기법에 따르면 격자분자식은 $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ 로, δ 가 감소할수록 홀 농도가 증가하게 되는데, Figure 2.12(a), (b)에서는 앞에서 본 바와 같이 홀 농도 증가에 따라 전기전도도는 증가하고, 열기전력은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 δ 에 따른 물성 변화는 약 800K 이상의 고온에서는 구분 불가능해지는데, 이는 급랭하여 일정하게 유지시킨 홀 농도가 고온에서 산소 출입반응이 다시 가능해져서 측정 분위기인 air 분위기에서의 물성으로 수렴되기 때문으로 보인다. 그러므로 800K 미만의 온도 범위에서만 산소 부정비량에 따른 유의미한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이 온도 범위에서 산소 부정비량을 산소 분압으로 환산한 결과는 Figure 2.13에 나타내었는

데, 이를 보면 $\log a_{O2} = -2$ 정도까지 $\log \sigma$ 의 $\log a_{O2}$ 에 대한 기울기가 $1/20 - 1/10$ 로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

열기전력의 경우, 홀 농도를 고정한 경우에는 Heikes formula로부터 localized hole에 의한 열기전력을 아래와 같이 계산할 수 있다.[38, 39]

$$\theta = -\frac{k}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{c}{1-c} \right) \quad (2.1)$$

여기서 k , e , g_3 , g_4 , c 는 각각 볼츠만 상수, 전자의 전하량, Co^{3+} 의 degeneracy, Co^{4+} 의 degeneracy, Co^{4+} 의 농도이다. 여기서 Co^{3+} , Co^{4+} 의 degeneracy는 Figure 2.14에 나타난 바와 같이 Co 이온의 spin state에 따라 달라지는 값이다.[40] Co 이온의 spin state와 δ 로부터 계산된 홀 농도로부터 예측된 열기전력이 Table 2.2에 나타나 있다. Na_xCoO_2 의 Co 이온들은 low spin state에 있음이 이미 알려져 있으므로[40-42], 이로부터 열기전력을 계산하면 Table 2.2의 (iv)와 같다. 이를 Figure 2.12(b)에 나타난 결과와 비교해 보면 측정 결과가 Heikes formula로부터 계산된 결과의 약 1/2로, 더 작은

것을 볼 수 있다. 이는 Heikes formula가 기본적으로 high temperature limit에서의 열기전력을 나타내기 때문에 생기는 오차일 수도 있으나[40], 앞의 전자 구조 분석 결과들에 비추어 보았을 때 홀의 전도 매커니즘이 localized hole에 의한 hopping이 아니라 band conduction이거나 이 둘의 혼합이기 때문에 생기는 차이일 수도 있다.[33]

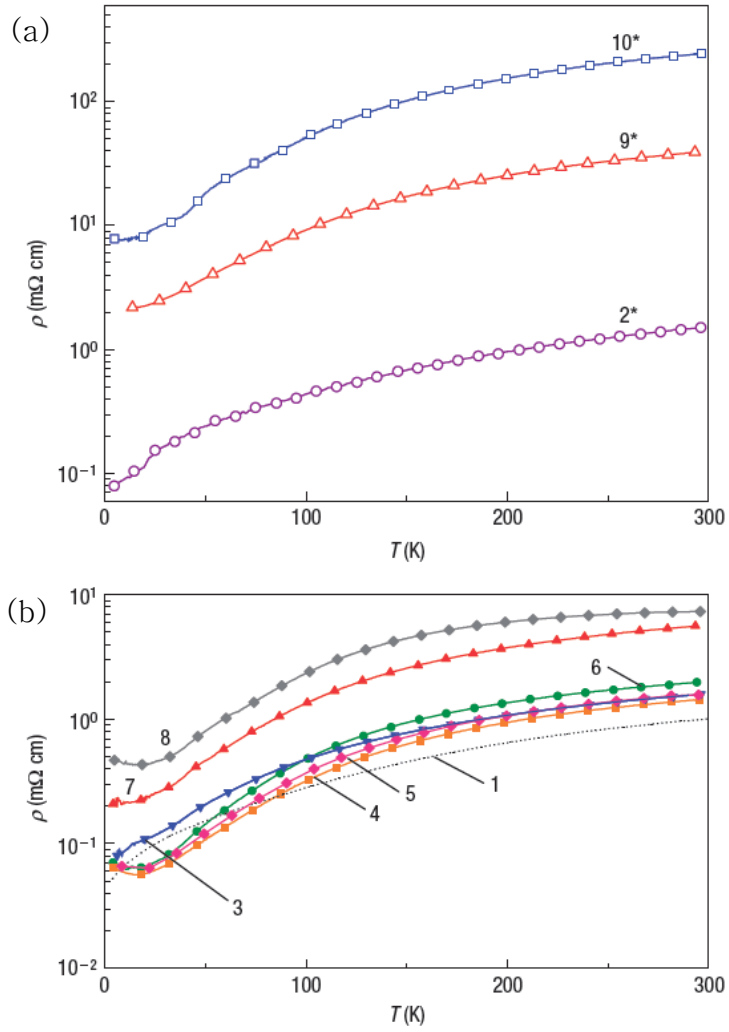


Figure 2.8. Electrical resistivity of Na_xCoO_2 with x ; 1 ($x \approx 0.71$), 2* ($x \approx 0.75$), 3 ($x \approx 0.80$), 4 ($x \approx 0.85$), 5 ($x \approx 0.88$), 6 ($x \approx 0.89$), 7 ($x \approx 0.96$), 8 ($x \approx 0.97$), 9* ($x \approx 0.99$), 10* ($x \approx 1.0$). [30]

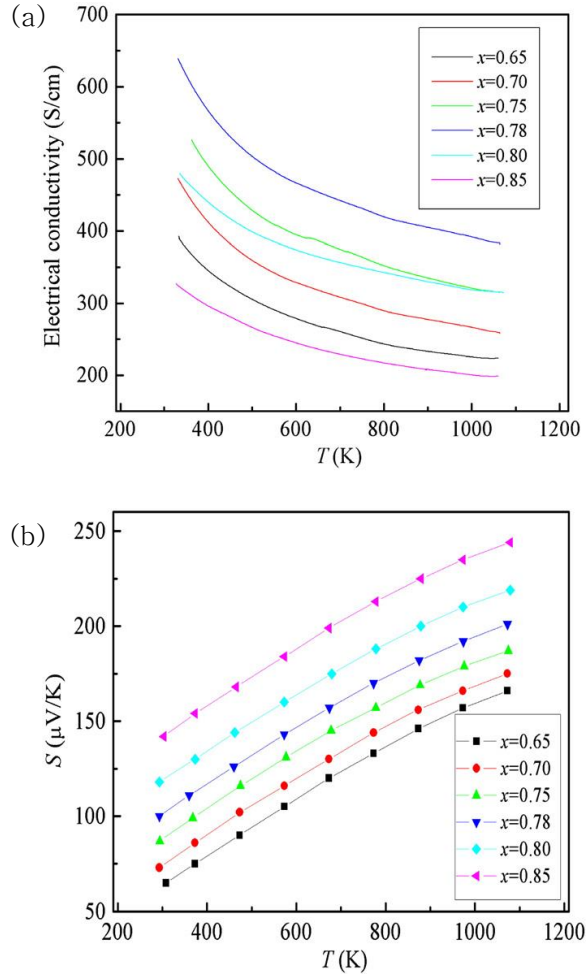


Figure 2.9. Electrical conductivity(a) and thermoelectric power(b) of Na_xCoO_2 at $300 < T/\text{K} < 1100$. [31]

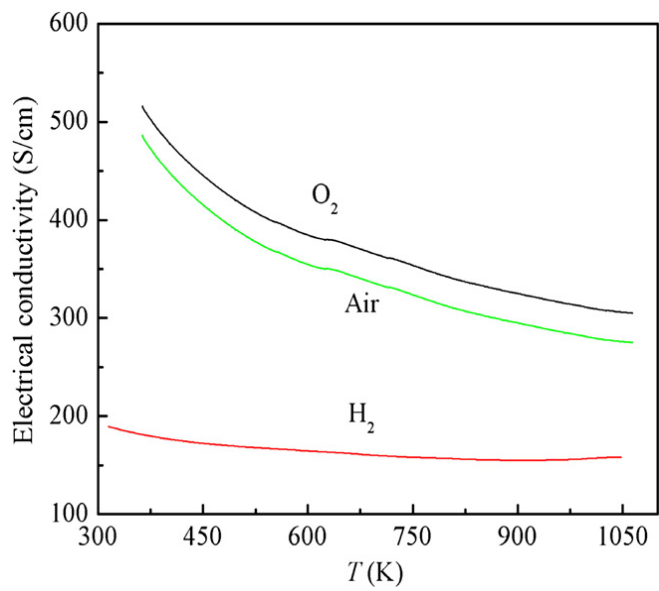


Figure 2.10. Electrical conductivity of $\text{Na}_{0.78}\text{CoO}_2$ in O_2 , air and H_2 atmosphere.[31]

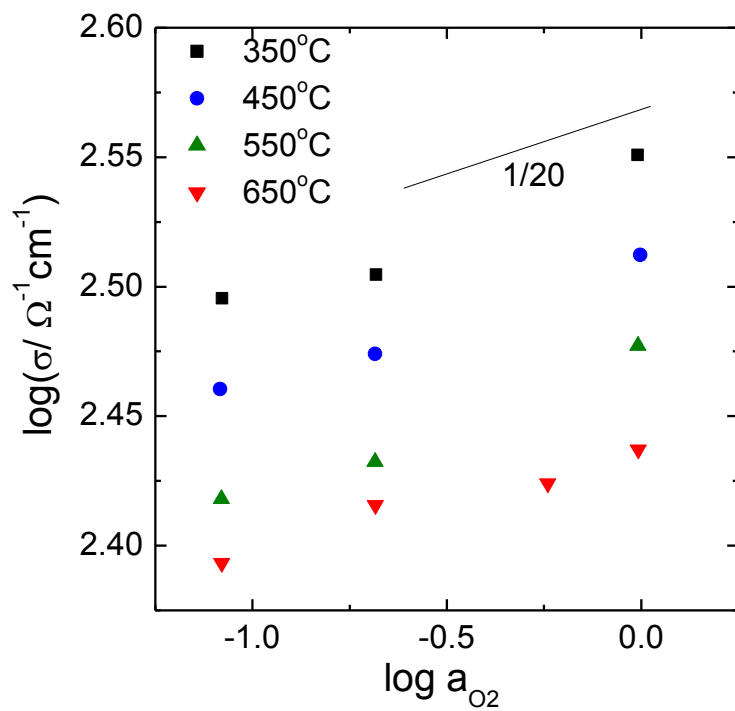


Figure 2.11. Electrical conductivity of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ with respect to temperature and oxygen activity. [36]

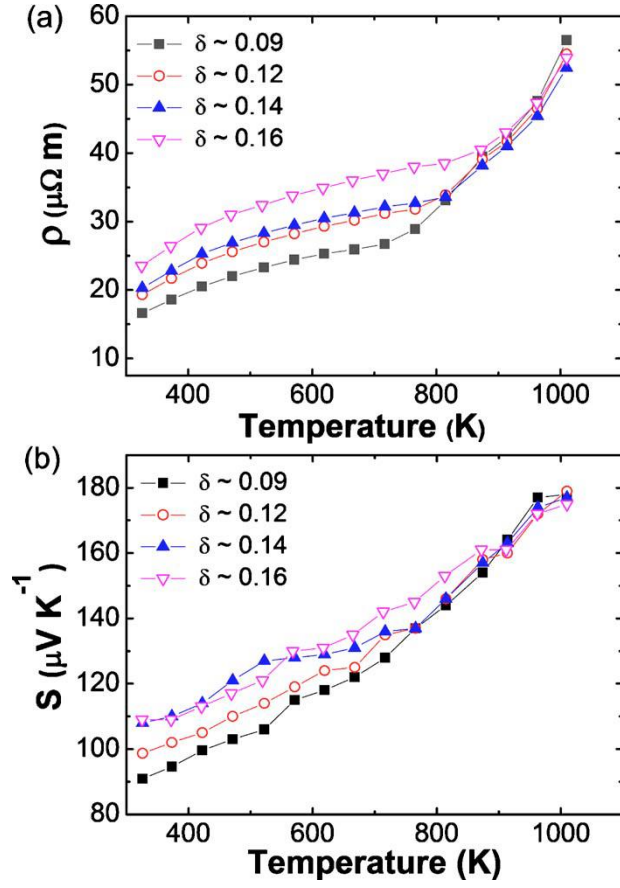


Figure 2.12. Electrical conductivity(a) and thermoelectric power(b) of $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ in the case of $\delta = 0.09, 0.12, 0.14, 0.16$. [38]

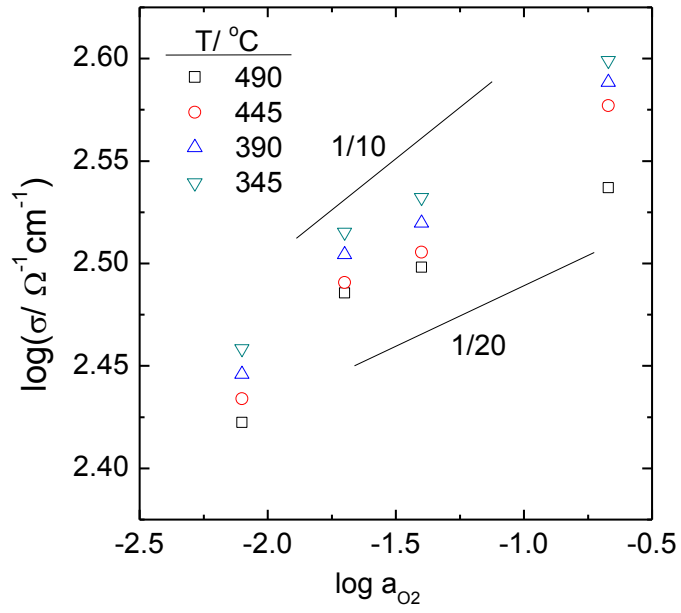


Figure 2.13. Electrical conductivity of $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ with respect to temperature and oxygen activity.[38] It shows 1/20–1/10 slopes also in $\log a_{\text{O}_2} < -1$ range.

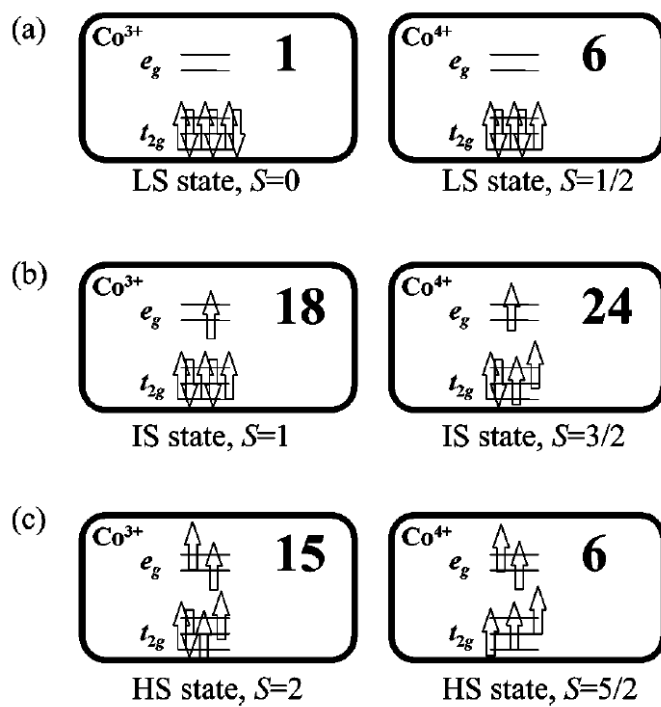


Figure 2.14. Schematic representations of local states of Co³⁺ and Co⁴⁺. [40] (a) low spin, (b) intermediate spin, (c) high spin

Table 2.2 Thermoelectric power of $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$ predicted using Heikes formula for different spin states.[38, 40]

				$\delta=0.00$	$\delta=0.02$	$\delta=0.04$	$\delta=0.09$	$\delta=0.12$
	Co^{3+}	Co^{4+}	g_3/g_4	c=0.27	c=0.23	c=0.19	c=0.09	c=0.03
(i)	HS	HS	15/6	7	25	46	121	221
(ii)	HS+LS	HS	16/6	1	20	40	115	215
(iii)	LS	HS+LS	1/12	300	319	340	414	514
(iv)	LS	LS	1/6	238	252	268	354	455
(v)	HS+LS+IS	HS+LS+IS	34/36	91	109	130	205	305

2.4. 결함 구조

(1) Na_xCoO_2

Na_xCoO_2 의 결함구조에 대한 정량적 분석은 Stoklosa 등 [37]이 $-1 < \log a_{\text{O}_2} < 0$ 의 좁은 산소 분압 범위에서 전기전도도 및 열중량분석법으로 측정한 산소 부정비량을 결함화학적으로 해석하려고 한 것이 유일한 예이다. 이들은 $x=0.7$ 인 시편에서의 주결함종이 Na가 정비량인 1에서 부족하다는 점, 산소가 정비량인 2에서 부족하다는 점, 그리고 p-type 전기전도도를 보인다는 점을 근거로 하여 격자분자식을 $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-w}$ 로 정의하고 V'_{Na} , $V^{\bullet\bullet}_\text{O}$, h^\bullet 를 주결함종으로 고려해야 한다고 보았다. 혹은 산소가 정비량에서 부족한 것을 금속이 과다한 것으로 보아 $V^{\bullet\bullet}_\text{O}$ 대신 $\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}$ 를 주결함종으로 고려하였다. 이때 일반적으로는 $\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_i$ 를 고려할 것이나, Na 자리가 30%나 비어 있다는 점에서 $\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_i$ 가 빈 Na 자리로 들어가서 생성된 $\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}$ 가 주결함종이라 가정하였다. 그리하여 다음과 같은 두 가지 모델에서의 결함간의 반응식을 고려하여 결함 구조를 분석하였다.

i) 주요 결함종이 V'_{Na} , $V_o^{\bullet\bullet}$, h^\bullet 인 경우

$$\text{내부 평형 반응: } \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} = O_o^\times + 2h^\bullet \quad (2.2a)$$

$$\frac{a_{h^\bullet}^2}{a_{V_o^{\bullet\bullet}} a_{O_2}^{1/2}} = K_1 \quad (2.2b)$$

$$\text{전하 보상 조건: } 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [h^\bullet] = [V'_{Na}] \quad (2.3)$$

Na 농도가 x 라는 점과 식 (2.3)을 함께 고려하면,

$$[V'_{Na}] = 1 - x, [V_o^{\bullet\bullet}] \equiv y = \frac{1 - x - [h^\bullet]}{2} \quad (2.4)$$

따라서 (2.2b)는 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$[h^\bullet]^2 = K_1 \frac{1 - x - [h^\bullet]}{2} a_{O_2}^{1/2} \quad (2.5)$$

ii) 주요 결함종이 V'_{Na} , $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$, h^{\bullet} 인 경우

$$\text{내부 평형 반응: } Co_{Na}^{\bullet\bullet} + O_2 = 2V'_{Na} + Co_{Co}^{\times} + 2O_O^{\times} + 4h^{\bullet} \quad (2.6a)$$

$$\frac{a_{V'_{Na}}^2 a_{h^{\bullet}}^4}{a_{Co_{Na}^{\bullet\bullet}} a_{O_2}} = K_2 \quad (2.6b)$$

$$\text{전하 보상 조건: } 2[Co_{Na}^{\bullet\bullet}] + [h^{\bullet}] = [V'_{Na}] \quad (2.7)$$

Na 농도가 x 일 때 $[Co_{Na}^{\bullet\bullet}] \equiv z$ 로 두고 식 (2.7)을 함께 고려하면,

$$[V'_{Na}] = 1 - x - 2z, [Co_{Na}^{\bullet\bullet}] = z, [h^{\bullet}] = 1 - x - 4z \quad (2.8)$$

$$[V'_{Na}] = 1 - x - \frac{1}{2}(1 - x - [h^{\bullet}]), [Co_{Na}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{4}(1 - x - [h^{\bullet}]) \quad (2.9)$$

따라서 (2.6b)는 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$[h^\bullet]^4 \left(1 - x - \frac{1}{2}(1 - x - [h^\bullet]) \right)^2 = K_1 \frac{1 - x - [h^\bullet]}{4} a_{O_2} \quad (2.10)$$

이렇게 얻어진 식 (2.5), (2.10)을 a_{O_2} 로 미분하여 홀 농도의 a_{O_2} 지수, 혹은 $\frac{\partial \ln[h^\bullet]}{\partial \ln a_{O_2}}$ 를 얻어낼 수 있는데, 그 결과는 아래와 같다.

i) 주요 결함종이 V'_{Na} , $V_O^{\bullet\bullet}$, h^\bullet 인 경우: 식 (2.5)로부터,

$$\frac{\partial \log \sigma}{\partial \log a_{O_2}} = \frac{\partial \ln[h^\bullet]}{\partial \ln a_{O_2}} = \frac{a_{O_2}}{[h^\bullet]} \frac{\partial [h^\bullet]}{\partial a_{O_2}} = \frac{1 - x - [h^\bullet]}{4(1 - x) - 2[h^\bullet]} = \frac{y}{1 - x + 2y} \quad (2.11)$$

ii) 주요 결함종이 V'_{Na} , $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$, h^\bullet 인 경우: 식 (2.10)으로부터,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \log \sigma}{\partial \log a_{O_2}} &= \frac{\partial \ln[h^\bullet]}{\partial \ln a_{O_2}} = \frac{a_{O_2}}{[h^\bullet]} \frac{\partial [h^\bullet]}{\partial a_{O_2}} = \left(\frac{2[h^\bullet]}{1-x+[h^\bullet]} + \frac{1-x}{1-x-[h^\bullet]} + 3 \right)^{-1} \\ &= \left(\frac{1-x-4z}{1-x-2z} + \frac{1-x}{4z} + 3 \right)^{-1}\end{aligned}\quad (2.12)$$

이 두 가지 결과를 그림으로 나타내면 Figure 2.15와 같다. 여기에는 주요 결함종에 포함된 $V_O^{\bullet\bullet}$ 대신 V_O^\bullet 를 고려하여 (2.2)–(2.5)를 다시 기술하거나 $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$ 대신 Co_{Na}^\bullet 혹은 $Co_{Na}^{\bullet\bullet\bullet}$ 를 고려하여 (2.6)–(2.10)을 대체한 결과도 함께 나타나 있다. 이 결과로부터 $-1 < \log a_{O_2} < 0$ 의 측정 영역(Figure 2.15에는 점선으로 상, 하한이 표시됨)에서 나타나는 $\log \sigma$ 의 $\log a_{O_2}$ 에 대한 약 1/20의 기울기(Figure 2.16)를 주요 결함종에 $V_O^{\bullet\bullet}$ 가 포함된 모델과 $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$ 가 포함된 모델 양쪽 모두로 설명할 수 있었다.

하지만 앞 절에서 소개한 Tsai 등[38]의 실험 결과(Figure 2.13)에서 볼 수 있듯이, $\log a_{O_2} = -2$ 정도까지 $\log \sigma$ 의 $\log a_{O_2}$ 에 대한 기울기가 1/20 – 1/10 정도로 계속 유지되는데, $\log a_{O_2} = -2$ 는 Figure 2.15에 표시된 산소 부정비량(w)으로 extrapolation하여 환산하면 0.1 정도의 수준으로, 식 (2.11), (2.12)를 통해 계산해 보면 약 1/5 정도의 기울기가 예상된다. 이러한 차이는 Stoklosa 등[37]의 모델

이 일부 좁은 산소 분압 영역에서는 맞아 보일지 몰라도, 근본적으로 Na_xCoO_2 의 결함구조를 설명하지는 못한다는 것을 의미한다.

한편, 특정 결함종의 농도는 formation free energy로부터 알아낼 수 있는데, 일반적으로 1000°C 이하의 온도 범위에서는 formation entropy와 온도의 곱은 0.1eV 미만 수준[102,103]이므로 무시 가능하다고 가정한다면, ab initio 계산 결과로부터 얻은 formation energy를 통해 결함종들 사이의 농도 관계를 추측할 수 있다. Table 2.3에 나타난 몇 가지 예를 보면, 먼저 Na_xCoO_2 계에서 Yoshiya 등 [43]의 DFT 계산 결과에 따르면 $x=0.5$ 인 경우에 대하여 Co, O 각 sublattice의 vacancy formation energy가 Figure 2.17에 나타난 바와 같다. Na와 Co 자리의 vacancy는 산소 분압이나 effective charge에 따라 조금씩 달라지기는 하지만 1eV 정도의 formation energy를 가지는 반면, O 자리의 vacancy는 formation energy가 $2-3\text{ eV}$ 정도로, Na와 Co 자리의 vacancy에 비해 매우 큰 크기를 보인다. 이는 Casolo 등[23]이 역시 DFT를 통해서 γ 상 영역에 해당되는 농도의 Na_xCoO_2 에 대해 얻은 결과에서도 재확인할 수 있는데, γ 상 영역의 농도 하한, 상한에 해당되는 $x=0.65, 0.75$ 에서 $V_o^{\bullet\bullet}$ 의 formation energy는 각각 $2\text{ eV}, 2.4\text{ eV}$ 정도로 나타난다.(Figure 2.18) 이러한 formation energy 하에서 $x=0.75$ 의 경우 계산되는

전체 O site 수 대비 $V_o^{\bullet\bullet}$ 의 수를 $\exp(-E_f/kT)$ 로 계산하여 표시한 것이 Figure 2.19이다. 이에 따르면 Na_xCoO_2 계의 일반적인 사용 조건인 1000K에서는 O_2 분위기라면 10^{-11} , Ar 분위기에서 $\log a_{\text{O}_2} = -4$ 인 경우라도 10^{-9} 정도의 무시할 만한 수준의 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 를 갖는다. 이는 실험적으로 확인된 $\delta \sim 0.1$ 보다 매우 작은 값으로, 산소 부정비량이 $V_o^{\bullet\bullet}$ 가 아닌 다른 defect에 의해 주로 생성될 것으로 판단할 수 있다.

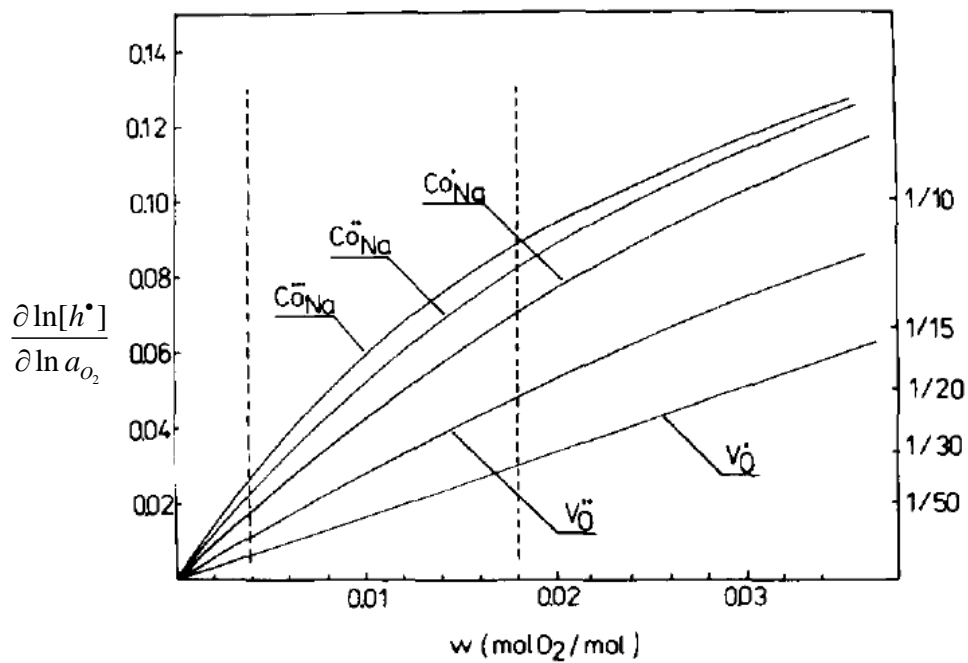


Figure 2.15. $\frac{\partial \ln[h^\bullet]}{\partial \ln a_{O_2}}$ as a function of oxygen nonstoichiometry, w when each indicated defects are majority, where $w=[V_o^{\bullet\bullet}]$ or $w=2[Co_{Na}^{\bullet\bullet}]$ [37]

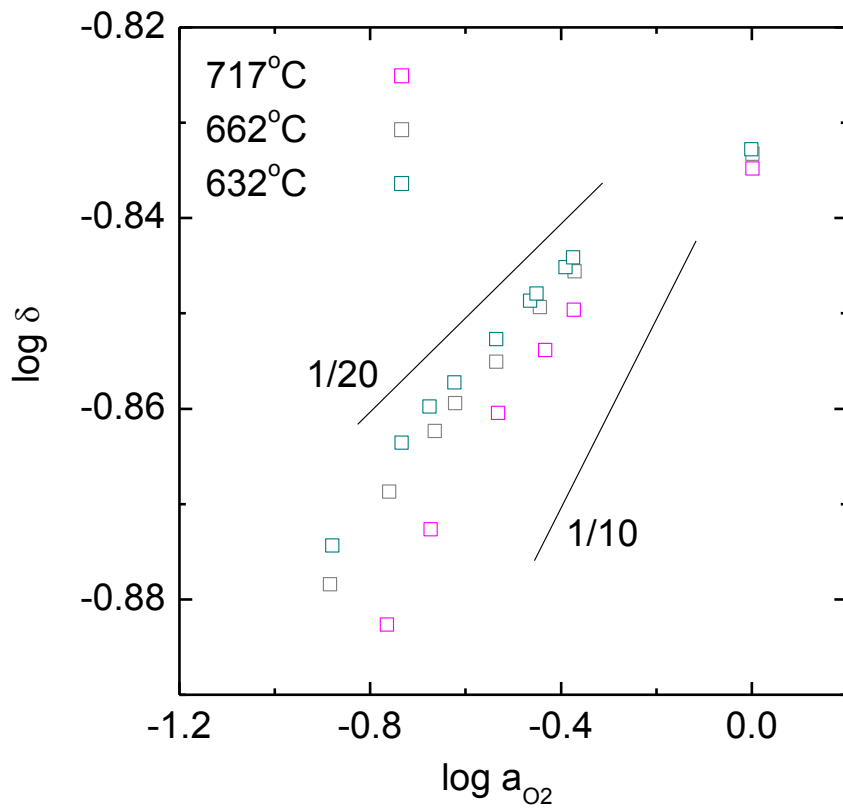


Figure 2.16. Oxygen nonstoichiometry of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ [37]

Table 2.3. Information about formation energies or concentrations of defects from ab initio calculations.

authors	system	information
Casolo et al. [23]	Na_xCoO_2	no $V_O^{\bullet\bullet}$ due to high formation energy
Yoshiya et al. [43]	$\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$	$E_f(V_O^{\bullet\bullet}) > E_f(V'_{Na}), E_f(V'''_{Co})$
Kim [44]	LiCoO_2	$[V'_{Li}], [Co_{Li}^{\bullet\bullet}] \gg [V_O^{\bullet\bullet}], [V'''_{Co}], [Li''_{Co}], [Co_i^{\bullet\bullet\bullet}]$
Kim [45]	LiCoO_2	$Co_{Co}^{\times} + V_i^{\times} = V'''_{Co} + Co_i^{\bullet\bullet\bullet} : \Delta E = 1.84 \text{ eV}$ $Co_{Co}^{\times} + V'_{Li} = V'''_{Co} + Co_{Li}^{\bullet\bullet} : \Delta E = 2.44 \text{ eV}$

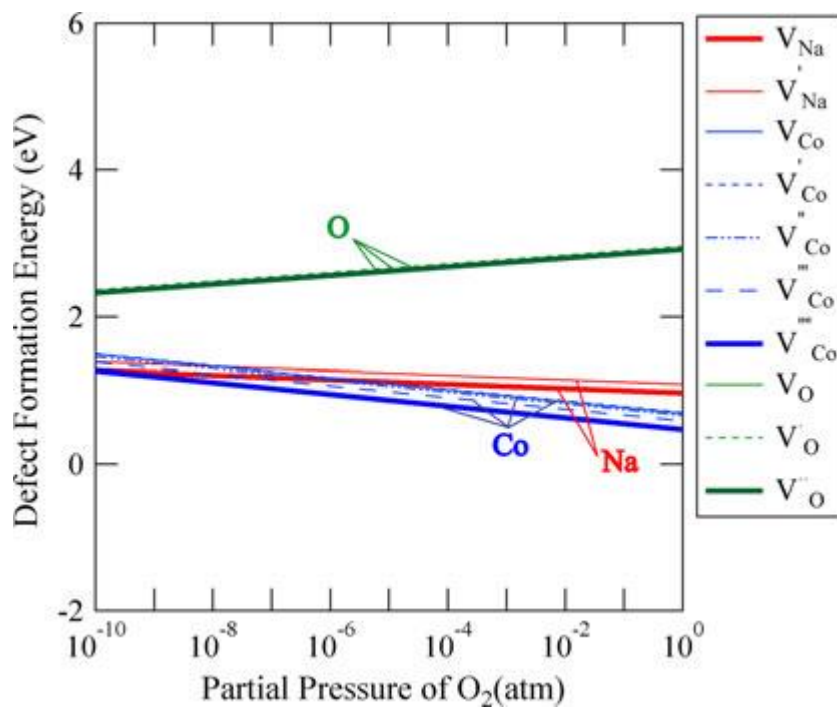


Figure 2.17. Formation energies of various vacancies of Na_{0.5}CoO₂. [43]

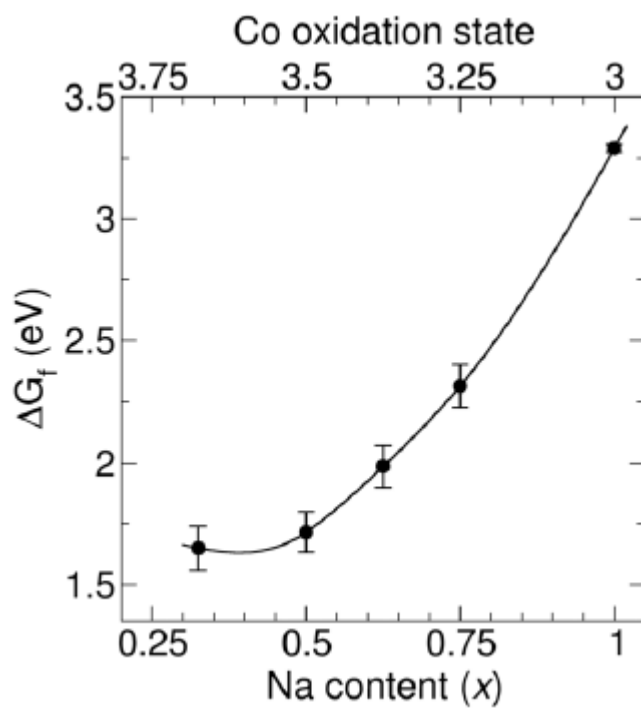


Figure 2.18. Formation energy of $V_o^{..}$ of Na_xCoO_2 at $T=1000\text{K}$ and $\log a_{\text{O}_2}=0$ with respect to x.[23]

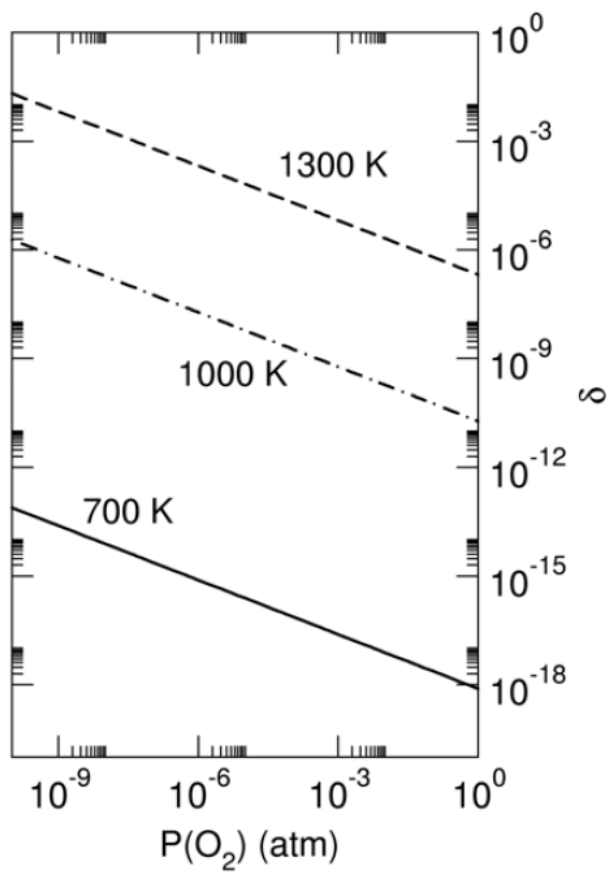


Figure 2.19. $V_o^{\bullet\bullet}$ concentration (or δ) of $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_{2-\delta}$ system evaluated by ab initio calculation. [23]

(2) LiCoO_2 및 $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.92}\text{O}_{9.34}$

Na_xCoO_2 와 비슷한 구조를 가지는 LiCoO_2 에서는 ab initio 계산 결과, V'_{Li} 와 $\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Li}}$ 의 농도가 다른 결함종들에 비해 100배 이상 큰 것으로 나타났다.[44] 하지만 결함 농도는 Li 농도 및 산소 분위기에 따라 크게 변하기 때문에[46] 구조의 유사성에도 불구하고 $x < 1$ 인 Na_xCoO_2 에 동일하게 적용하기는 어려울 것으로 보인다. 실제로 같은 계에 대해 다른 연구에서는 $\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_i$ 의 formation energy가 $\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Li}}$ 보다 더 작은 값을 보이기도 하였다.[45]

다음으로, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.92}\text{O}_{9.34}$ 는 Na_xCoO_2 와는 구조상으로 차이가 있지만 (Figure 2.20) CoO_2 layer가 동일하게 존재하며 CoO_2 layer 사이에 Na 이온 대신 Ca_2CoO_3 의 rocksalt sublattice가 들어가 있는 것으로 볼 수 있다.[47, 48] $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.92}\text{O}_{9.34}$ 의 화학식을 이러한 구조적 유사성들 드러내어 나타내 보면 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ 처럼 나타낼 수 있다. 이 계에서의 결함 구조는 Schrade 등[49]에 의해 분석된 바 있다.

이들은 $V^{\bullet\bullet}_{\text{O,RSL}}$, $\text{Co}'_{\text{Co,RSL}}$, $e^{(1-q)/}_{\text{COL}}$, h^{\bullet}_{COL} 의 네 가지 결함종이 주요 결함종으로 존재한다는 것을 전제한 후, 이들 사이의 내/외부 평형반응식을 고려하여 결함 분석을 진행하였다. 여기서 아래첨자의 RSL은

Ca₂CoO₃의 rocksalt layer를 의미하고, COL은 CoO₂의 cobalt oxide layer를 일컫는다. 전자와 홀의 effective charge가 -1이나 +1을 띠지 않고 -(1-q)와 +q의 소수 형태(q=0.62)를 띠는 것[50]은 rocksalt layer 내 Co의 원자가가 +3이라고 가정하였을 때, Ca₂CoO₃는 +1의 전하를 띠게 되므로 전하중성조건에 의해 CoO₂는 -q의 전하를 띠고 있다고 보기 때문이다. 하지만 이는 어디까지나 reference state의 선택에 따라 생긴 것으로, rocksalt layer의 reference state를 Ca₂CoO₃의 정비 조성을 갖는 경우로 두었기 때문에 나타난 현상일 뿐, 소수의 effective charge를 가지는 결합종을 고려하는 것이 근본적인 것은 아니다.

이들 결합 사이의 반응식은

$$\text{internal equilibrium: } Co_{Co,RSL}^{\times} + e_{COL}^{(1-q)/} = Co'_{Co,RSL} + h_{COL}^{q\bullet} \quad (2.13a)$$

$$\frac{[Co'_{Co,RSL}][h_{COL}^{q\bullet}]}{[Co_{Co,RSL}^{\times}][e_{COL}^{(1-q)/}]} = K_D \quad (2.13b)$$

$$\text{external equilibrium: } V_{O,RSL}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2e_{COL}^{(1-q)/} = O_o^{\times} + 2h_{COL}^{q\bullet} \quad (2.14a)$$

$$\frac{[O_o^\times][h_{COL}^{q\bullet}]^2}{[V_{O, RSL}^{\bullet\bullet}][e_{COL}^{(1-q)/}]^2 a_{O_2}^{1/2}} = K_D \quad (2.14b)$$

$$\begin{aligned} \text{charge neutrality: } q[Co'_{Co, RSL}] + (1-q)[e_{COL}^{(1-q)/}] \\ = 2q[V_{O, RSL}^{\bullet\bullet}] + q[h_{COL}^{q\bullet}] \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\text{site conservation: } [e_{COL}^{(1-q)/}] + [h_{COL}^{q\bullet}] = 1 \quad (2.16)$$

로, 이들을 이용해 산소 부정비량 측정 결과를 fitting한 것이 Figure 2.21(a)에 나타나 있다. 이 결과에서는 저온으로 갈수록 결합 분석 결과의 정확도가 떨어지는 것을 확인할 수 있는데, 여기에 rocksalt layer 내에서 $V_{O, RSL}^{\bullet\bullet}$ 가 $Co'_{Co, RSL}$ 주변에만 생성될 수 있다는 제한 조건을 추가로 고려하면 Figure 2.21(b)의 결과를 얻을 수 있다.

이 분석은 실험으로 측정된 산소 부정비량을 매우 정확하게 묘사할 수 있지만, 핵심 조건인 $V_{O, RSL}^{\bullet\bullet} - Co'_{Co, RSL}$ 간 상호작용이 합당한 근거가 부족하다. 먼저, $Co'_{Co, RSL}$ 는 Co^{2+} 에 해당되는데, 전자 구조 분석이나 직접적인 valence 측정에서 이것이 존재 여부 및 그 양에 대해서 일관적이지 않고, 오히려 p-type 물질이기 때문에 평균 valence가 +3 이상으로 높아져서 +3.13과 +3.24 사이에 있는 것[47]으로 알려져

있다. 만약 $Co'_{Co,RSL}$ 의 존재를 가정한다고 하더라도, $V_{O,RSL}^{\bullet\bullet} - Co'_{Co,RSL}$ 간 상호작용이 어떤 크기를 가질지가 불확실하며, 더구나 결함 구조 분석을 위해서는 이 상호작용이 $V_{O,RSL}^{\bullet\bullet}$, $Co'_{Co,RSL}$ 각자의 농도에 어떤 의존성을 보이는지가 중요한데 이 역시 Schrade 등[49]의 분석 결과에서는 임의적이라는 한계가 있다.

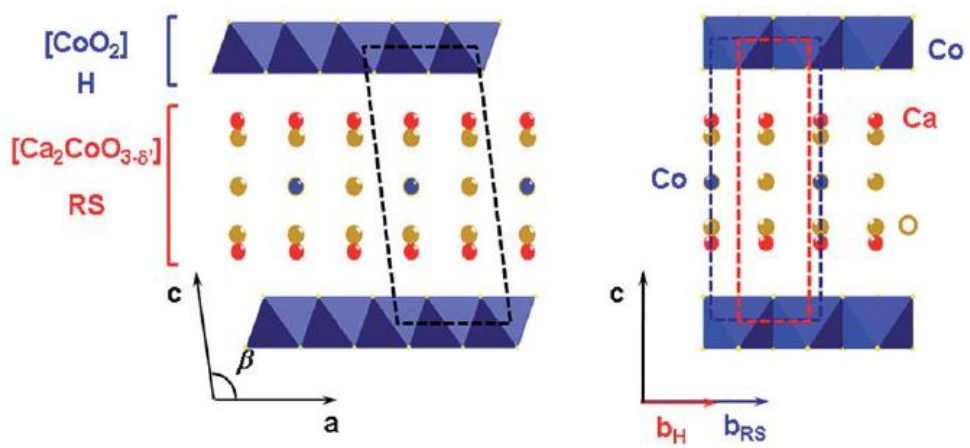


Figure 2.20. Crystal structure of $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$. [51]

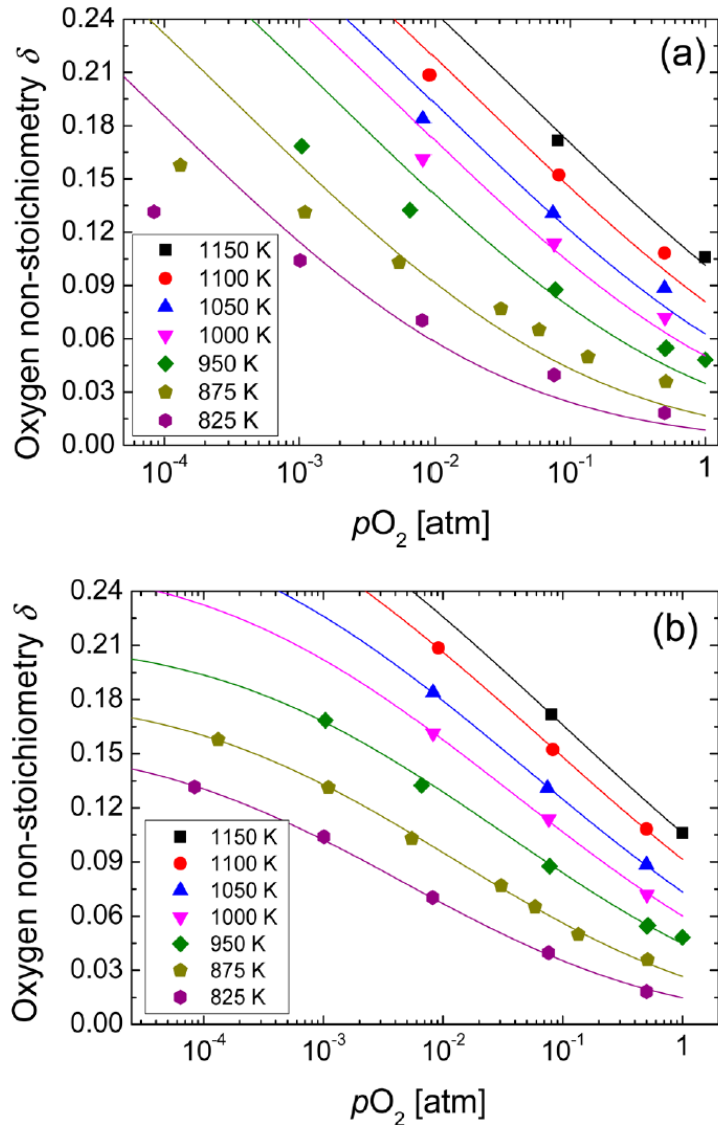


Figure 2.21. Oxygen nonstoichiometry of $(Ca_2CoO_3)_{0.62}(CoO_2)$ and best fitted results [49] in the case of (a) ignoring $V_{O, RSL}^{\bullet\bullet} - Co'_{Co, RSL}$ interaction and (b) considering $V_{O, RSL}^{\bullet\bullet} - Co'_{Co, RSL}$ interaction.

3. 실험 방법

3.1. 시편의 제조

시편은 본 연구에서 다루고자 하는 γ 상 영역 내 ($0.64 \leq x \leq 0.74$)로 제조하는 것을 목표로 하였다. 이를 위해 목표 조성을 $x=0.65$, 0.67 , 0.7 , 0.73 으로 설정하였다. 시편의 제조는 기본적으로 전통적인 세라믹 공정 기술을 기반으로 하였다. 먼저 원료인 Na_2CO_3 (99.9%, Aldrich, USA)와 Co_3O_4 (99.9%, Grand CNM, Korea) 분말을 적절한 비율로 계량하여 이를 고순도 에탄올 (99.9%, Dae-jung Chemicals and Metals Co. Ltd, Korea)을 첨가하여 planetary mill을 이용해 180rpm으로 4시간 동안 분쇄 및 혼합하였다. 이렇게 준비된 원료 분말의 에탄올 현탁액을 가열하여 100°C 에서 완전히 건조시켜 에탄올을 제거한 뒤, 혼합 분말을 800°C , 산소 분위기에서 24시간 동안 하소(calcination)하였다. 이 때, 원료 중 녹는점이 851°C 로 비교적 낮은 Na_2CO_3 의 경우, 가열 과정에서 Na_xCoO_2 의 합성 반응이 시작되기 시작하는 735°C [52]에 도달하기 전에 일부가 승화되어 손실될 수 있고, 결과적으로 최종적으로 얻어진 Na_xCoO_2 의 Na 농도가

원료 계량 과정에서 예측한 것보다 줄어들 수 있기 때문에 이러한 현상을 방지하기 위해 하소 반응을 진행시킬 로를 미리 800℃로 예열한 상태에서 혼합 분말을 집어넣는, 이른바 ‘rapid heat-up’ [21, 53]이라는 방법을 사용하였다. 여기에 추가로 Na_2CO_3 의 손실을 최소화하기 위하여 원료 분말을 몰드를 이용해 직육면체 형태로 가성형한 뒤, 가성형체를 원료 분말에 완전히 묻어 놓는 방식을 사용하여 Na_2CO_3 가 기체 상태로 빠져 나가는 표면적을 최소화하는 등으로 물리적으로 차단하고자 하였다.

하소가 끝난 후, 가성형체를 묻어 놓는 용도로 사용된 분말들은 모두 폐기하고, 안에 묻혀 있던 하소된 분말 가성형체만을 알루미늄 유발로 분쇄하여 다시 고순도 에탄올을 용매로 planetary mill을 이용해 180rpm으로 4시간 동안 재분쇄하였다. 이 결과 얻어진 하소 분말의 에탄올 현탁액을 다시 가열하여 에탄올을 제거해 최종적인 Na_xCoO_2 분말을 얻어내었다. 이 분말 자체로 실험에 사용되기도 하지만 추가로 소결체를 만들기 위해서 몰드를 이용해 직육면체 형태로 성형한 뒤, 이 성형체를 200MPa의 압력으로 냉간등방압축(cold isostatic press)한 후, 역시 하소할 때와 마찬가지로 성형체와 같은 분말로 완전히 덮은 상태로 900℃ 산소 분위기에서 12시간 동안 소결하였다.

하소된 분말은 X선 회절(XRD, Bruker D8 Advance, Germany)을 이용하여 분석한 결과 Figure 3.1에 나타난 바와 같이 $x=0.65$ 로 목표된 시편을 제외하고는 Na_xCoO_2 단일상으로 확인되었으며, 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP, OPTIMA 4300DV, PerkinElmer Inc., USA)를 통한 화학분석 결과, Table 3.1에서와 같이 Na 농도를 확인할 수 있었다. 이후 본문에 언급되는 Na 농도는 모두 ICP로 측정한 농도이다.

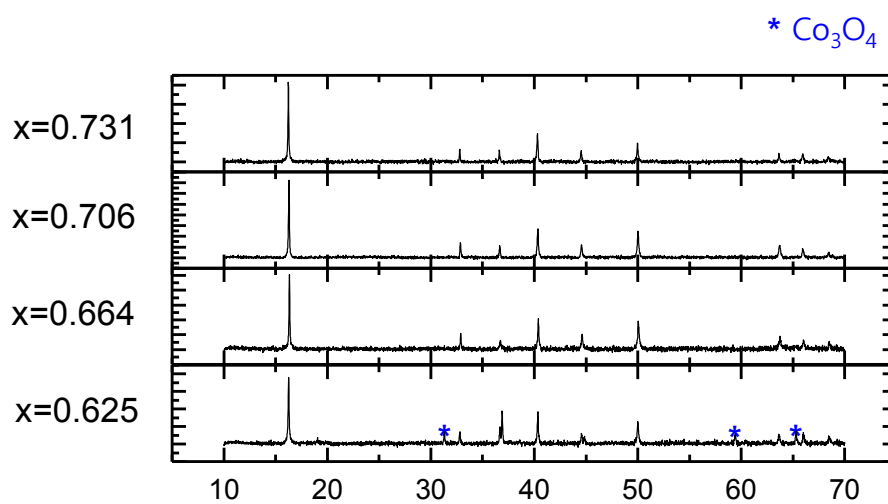


Figure 3.1. XRD result of calcined samples. Only for $x=0.625$, Co_3O_4 secondary phase is observed.

Table 3.1. ICP result of calcined samples

nominal composition	ICP result	note
0.65	0.625±0.003	Co ₃ O ₄ is found
0.67	0.664±0.003	
0.70	0.706±0.003	
0.73	0.731±0.003	

3.2. 산소 부정비량 측정

이 연구에서 산소 부정비량을 측정하는 방법으로 채택된 것은 두 가지로, 전하 적정법(coulometric titration)과 열중량분석법(thermo-gravimetry)이 그것이다. 기본적으로 두 가지 방법 모두, 시편이 놓여 있는 열역학적 상태를 측정함과 동시에 시편을 드나든 산소의 양을 측정함으로써 열역학적 변수에 따라 재료 내 산소의 농도 변화를 관찰하는 것이다.

(1) 전하 적정법

먼저, 전하 적정법의 경우 시편을 드나든 산소의 양을 전하량 측정을 통해 알아내는 방법인데, 이를 위해서는 외부 대기와 완전히 차단된 공간에 시편을 위치시키고 YSZ와 같은 산소전해질을 통해 시편으로부터 산소를 뽑아내거나 주입한다. 산소전해질은 산소 이온의 나름수(transference number)가 1이므로 산소전해질을 통해 흘려 준 전하량은 곧 패러데이법칙으로부터 등가의 산소 이온의 이동량으로 환산할 수 있기 때문에 정밀한 측정이 가능한 것이다. 한편 산소전해

질은 양단의 열린 회로 기전력(open circuit voltage)으로부터 내, 외부의 산소 활동도 차이를 측정할 수 있는 산소 센서 역할을 할 수 있으므로 결과적으로 시편의 산소 농도 변화와 그때의 산소 활동도를 동시에 측정할 수 있다.

이러한 전하적정법이 사용되기 위해서는 전제되어야 할 것이 있는데, 시편이 위치한 공간의 공기 밀폐성이 그것이다. 이 연구에서는 $73\text{SiO}_2-14\text{Na}_2\text{O}-7\text{CaO}-4\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 조성의 유리계 밀봉재[104]를 사용하였다. Figure 3.2에서 볼 수 있는 것처럼 컵 모양의 알루미늄이나 구조물에 시료 분말을 넣고, 컵의 열린 쪽에 원판형 YSZ를 위치시키되, 그 사이에 알루미늄 컵과 비슷한 내경, 외경을 가지는 고리형상의 유리계 밀봉재를 두었다. 시료 분말은 알루미늄과의 반응을 막기 위해 백금 포일을 이용해 직접적인 접촉을 차단한 상태로 넣었으며, 알루미늄 컵과 YSZ의 접합면에 해당되는 부분들은 모두 $1\mu\text{m}$ 까지 폴리싱하여 밀착성을 좋게 하였다. 한편 YSZ 양단에는 백금 페이스트(Tanaka TR-7905, Japan)와 백금 거즈(gauze)를 이용해 가역전극을 구성하여 전류를 흘렸을 때 산소 이온의 이동이 원활하도록 하였으며, 컵 내부에 위치한 전극의 경우에는 리드선(lead wire)를 바깥으로 빼내기 위해 알루미늄 컵에 백금선과 비슷한 크기의 홈을 파 놓았다. 이렇게 구성된 전체 구조물을 스프링을 이용하여 압력을

가함으로써 유리의 연화점 이상의 고온에서 유리계 밀봉재 고리를 변형시키며 YSZ와 알루미나 컵이 밀착되도록 하였다. 완성된 전기화학 셀은 밀폐성을 확인하기 위해 외부의 가스 분위기를 air 분위기에서 $\log a_{O_2} = -2$ 로 바꾸었을 때 컵 내부의 산소가 빠져나가서 YSZ 전극으로 측정한 열린회로기전력(E)이 0으로 수렴하는지, 아니면 컵 내/외부의 산소 분압 차이가 그대로 유지되어 열린회로기전력이 변하지 않는지 확인하였다. Figure 3.3에서 볼 수 있는 바와 같이, 외부의 산소 분압 변화로 인해 생긴 열린회로기전력은 0으로 수렴하지 않고 유지되었으며, 이로부터 전기화학 셀의 밀폐성을 확인할 수 있었다.

전하적정법에서 산소 부정비량의 변화는 아래의 식과 같이 흘려준 전하량(Q)의 함수로 나타난다. 산소 부정비량은 격자분자식의 정의에 따라 달라지는 양이지만 이 단계에서는 단순히 격자분자식을 $Na_xCoO_{2-\frac{1-x}{2}+\delta}$ 로 가정하여, $\Delta\delta \equiv \Delta n_o / n$ 으로 본 뒤 살펴보도록 한다.

$$\Delta\delta \equiv \frac{\Delta n_o}{n} = \delta - \delta^* = \frac{Q}{2Fn} \quad (3.1)$$

여기서 $\Delta\delta$, Δn_o , δ , δ^* , F , n 은 각각 상대 산소 부정비량, 산소 물 수의 변화량, 절대 산소 부정비량, 기준점에서의 산소 부정비량, 패러데이 상수, 시편의 물 수이다. 만약 시편이 들어 있는 밀폐된 공간 내부에 존재하는 기체 산소의 양을 무시할 수 없다면 식 3.1은 1 기압 하에서 이상기체방정식에 의거하면 아래와 같이 표현된다.

$$\Delta\delta = \delta - \delta^* = \frac{Q}{2Fn} - \frac{2a_{O_2}V_d}{RT} \quad (3.2)$$

여기서 a_{O_2} , V_d 는 각각 내부의 산소 활동도와 내부의 빈 공간의 부피이며, R , T 는 일반적으로 사용되는 의미대로 기체상수와 절대온도를 뜻한다. 산소 부정비량의 정밀한 측정을 위하여는 밀폐된 공간 내부의 부피를 알아야만 하는데, 알루미늄나 컵 등의 모든 부품의 크기를 직접 재어 계산한 결과 전체 부피는 $0.446 \pm 0.009 \text{ cm}^3$ 였으며, 시편의 부피를 뺀 빈 공간의 부피는 $0.429 \pm 0.015 \text{ cm}^3$ 였다.

산소 부정비량 측정에 영향을 주는 다른 요소로는, YSZ 자체의 산소 부정비량이 있다. 전하적정법은 YSZ를 매개로 하여 이루어지기 때문에 YSZ의 산소 부정비량이 측정된 산소 부정비량에 오차로 작

용할 수 있는 것은 사실이다. 하지만 YSZ의 산소 부정비량은 1000°C에서 10^{-4} 이하 범위로 [91], 이 연구의 측정 범위인 500–700°C에서는 그보다 더 작을 것이다. 이는 Na_xCoO_2 에서 나타나는 10^{-1} 수준의 산소 부정비량에 비하면 0.1% 이하 수준이기 때문에 이를 고려하지 않아도 측정 결과에 미치는 영향은 무시할만한 것으로 볼 수 있다.

한편, 산소 활동도의 경우 YSZ 양단의 열린 회로 기전력(E)으로부터 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$a_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2}^{\text{ref}} \exp\left(\frac{4FE}{RT}\right) \quad (3.3)$$

여기서 $a_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$ 는 외부의 산소 활동도이며, 이는 별도로 준비된 산소 센서를 통해 측정할 수 있는 양이다.

전하적정법을 통한 측정 결과의 대표적인 예를 Figure 3.4에 나타내었다.

(2) 열중량분석법

열중량분석법은 시편을 드나든 산소의 양을 시편의 중량 변화를 통해 알아내는 방법이다. 시편을 정밀한 저울에 매달아 놓은 상태에서 시편 주변의 열역학적 조건에 변화를 주게 되면 시편에서 외부로 산소가 빠져 나오거나 들어가게 되는데, 이때 발생하는 미세한 중량의 변화를 측정하는 것이다. 그러므로 열중량분석법의 정밀도는 저울의 중량 변화 분해능에서 결정되게 된다. 본 연구에서는 분해능이 $\pm 1\mu\text{g}$ 인 열중량 분석장치(Setaram TG/DTA 92)를 이용하였다. 시편과 평형을 이루는 산소활동도를 조절하기 위해서는 carrier 가스로 아르곤을 일정하게 180sccm 흘려 주면서 auxiliary 가스로 아르곤과 산소를 합해서 20sccm 흘려 주었다. 다만, 산소 분위기에서 측정하고자 하는 경우에는 carrier 가스와 auxiliary 가스를 모두 산소로 흘려 주었다. 이때 산소활동도는 장치의 배기부에서 빠져나오는 가스를 외부에 따로 마련된 산소 센서를 이용해 측정하였다. 실험 장치의 개략도를 Figure 3.5에 나타내었다.

열중량분석법은 미세한 중량 차이를 이용하기 때문에 산소활동도를 조절하기 위한 기체 성분의 변화만으로도 부력 효과 등으로 측정에 영향을 줄 수도 있다. 이를 고려하기 위해 시편의 열중량분석 측정

후 산소 분압이나 온도에 의한 중량 변화가 없는 dummy(백금 조각)를 시편과 똑 같은 조건 하에서 측정하여 시편의 열중량 측정 결과에서 dummy의 열중량 측정 결과를 빼는 방식을 통해 실험 결과를 보정해 내었다.

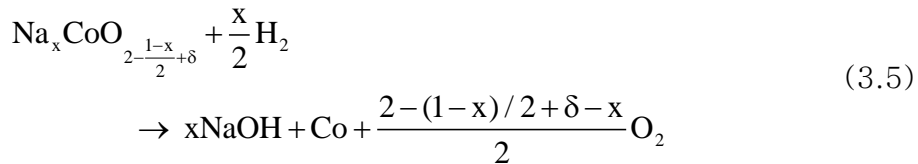
열중량분석법으로 측정된 산소 부정비량은 아래와 같이 알아낼 수 있다.

$$\Delta\delta = \delta - \delta^* = \frac{\Delta m}{2Mn} \quad (3.4)$$

여기서 Δm , M 은 각각 시편의 중량 변화와 산소의 물질량을 뜻한다. 대표적인 측정 예시를 Figure 3.6에 나타내었다.

본 연구에서 전하적정법과 별도로 열중량분석법을 추가로 사용한 이유는 두 가지인데, 첫째로 독립적인 두 가지 측정 결과의 비교를 통해 그 신뢰성을 확인하고자 하는 것이며, 더욱 중요한 두 번째 이유는 전하적정법만을 통해서는 산소부정비량의 기준점에서의 값(δ^*)에 대한 상대적인 변화량($\Delta\delta$)만을 알 수 있을 뿐, 그 절대적인 크기

자체(δ)는 알 수 없기 때문이다. 산소 부정비량의 절대적인 크기를 알기 위해서는 주로 반응 결과물을 정확히 알고 있다는 전제 하에, 반응성 가스(CO_2 , H_2 등)와 시편이 반응하도록 한 후 중량 변화를 역산하여 원래 시편의 정확한 조성을 알아내는 방법을 사용한다. 이 방법은 반응 결과물이 휘발성이 높은 경우 큰 오차가 발생할 우려가 있지만[55] Na_xCoO_2 의 경우 H_2 와의 반응 결과물이 휘발성이 높지 않은 NaOH 와 Co (금속)임이 알려져 있기 때문에 이 방법을 사용하였다.[35] 해당 반응의 반응식과 그때의 중량 변화로부터 원래 시편의 산소 부정비량을 알아내는 방법은 아래와 같다.



$$\delta = \left(xM_H - \frac{\Delta m}{n} \right) \frac{1}{M_O} - \frac{3}{2} + \frac{x}{2} \quad (3.6)$$

이러한 반응 하에서 나타나는 중량 변화의 예시가 Figure 3.7에 나타나 있다. 측정 후 X선 회절 분석을 통해 반응 결과물이 Figure

3.8에서 볼 수 있듯이 NaOH와 Co임을 확인하였다.

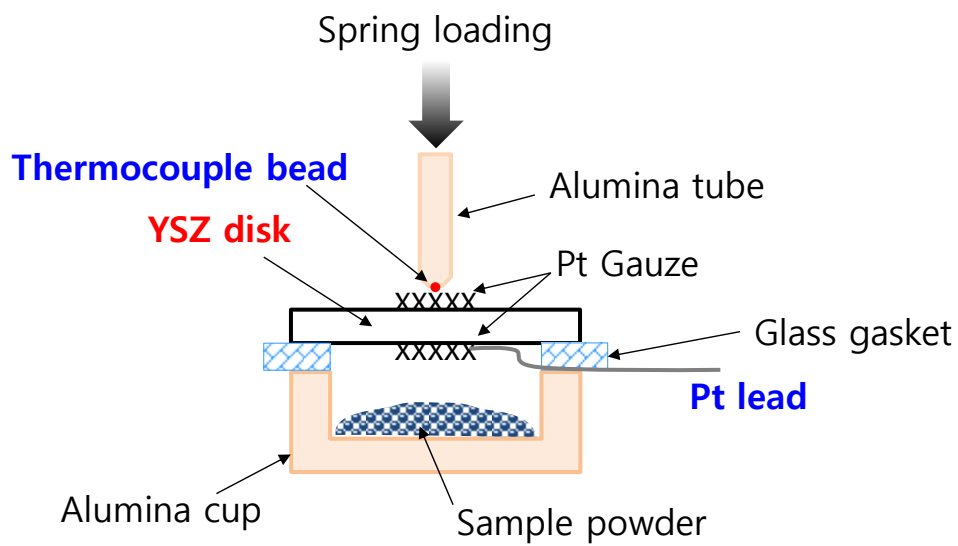


Figure 3.2. Schematic diagram of coulometric titration cell.

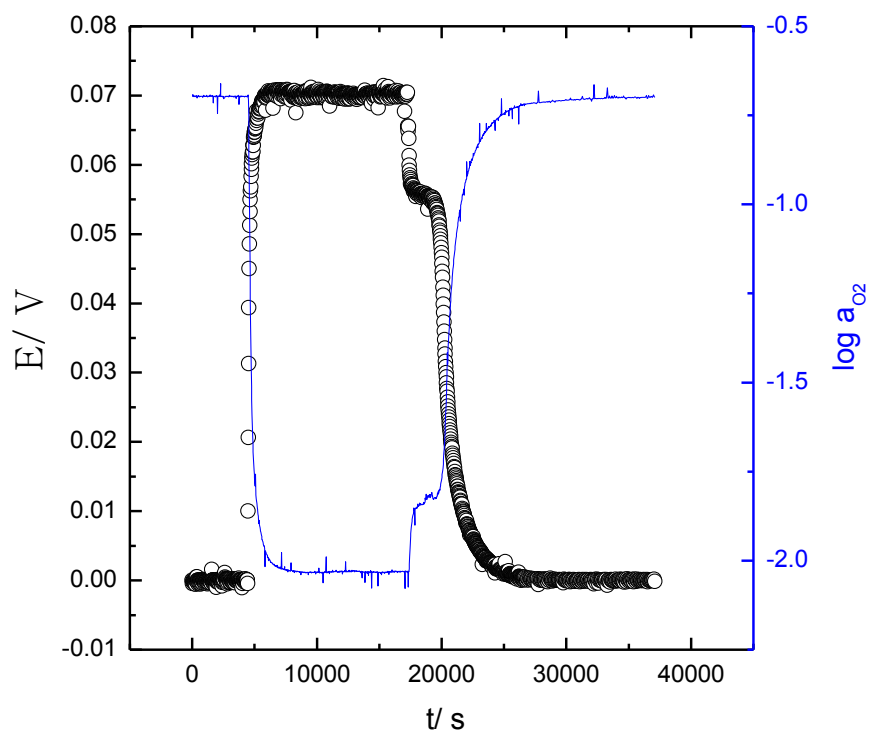


Figure 3.3. Confirming sealing performance of coulometric titration cell. EMF of YSZ disk between inside and outside of the cell (E) is maintained after outside $\log a_{O_2}$ is changed from -0.7 to -2 , which means the cell is hermetically sealed.

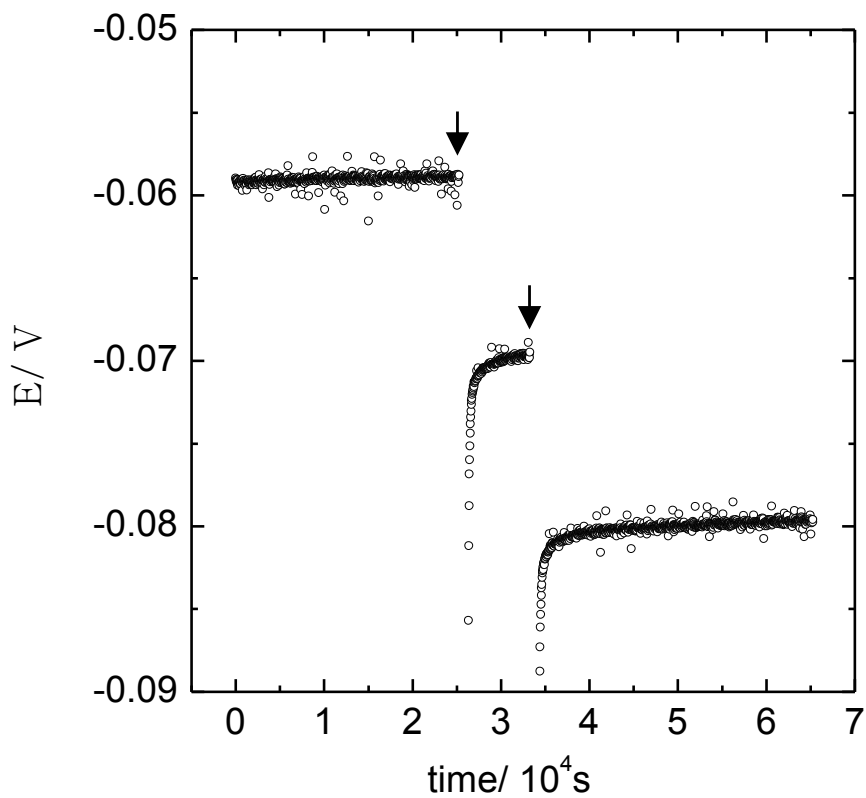


Figure 3.4. The representative example of raw result of coulometric titration. Current flowing with -1mA for 1000s start at the marked (\downarrow) positions.

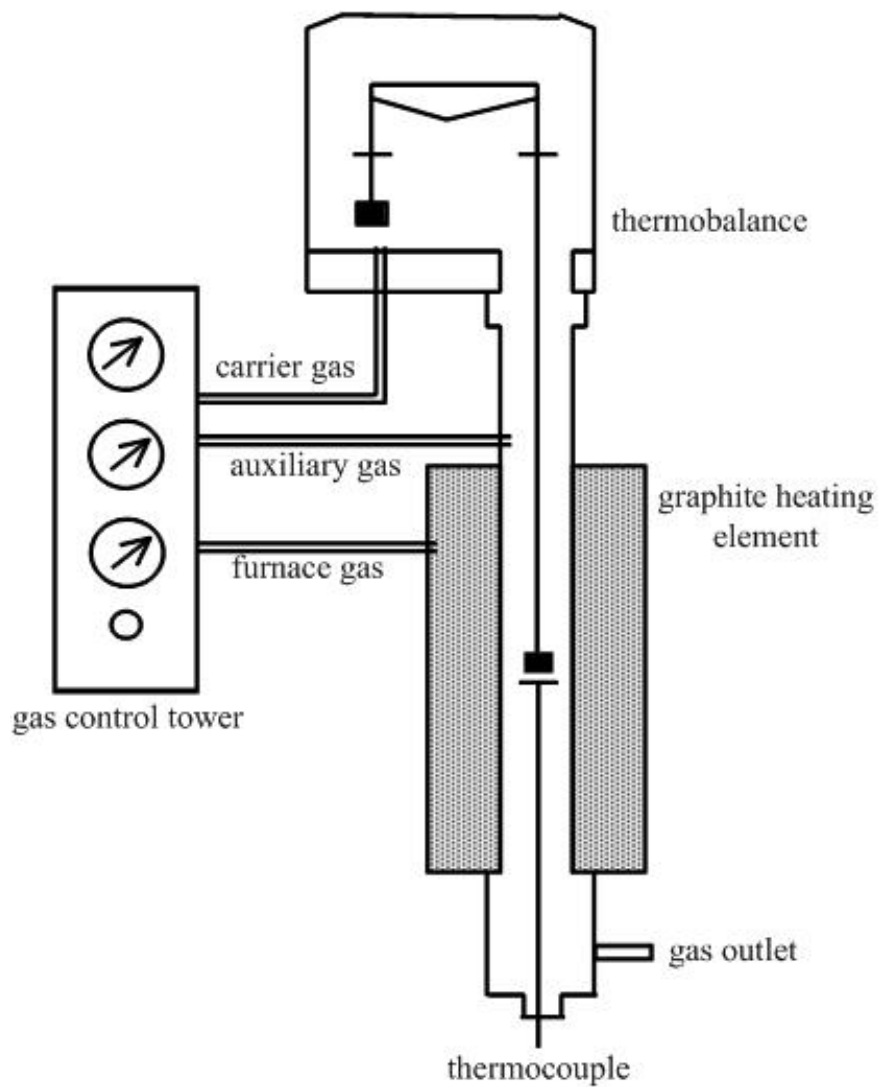


Figure 3.5. Schematic diagram of thermogravimetry measurement system.[56]

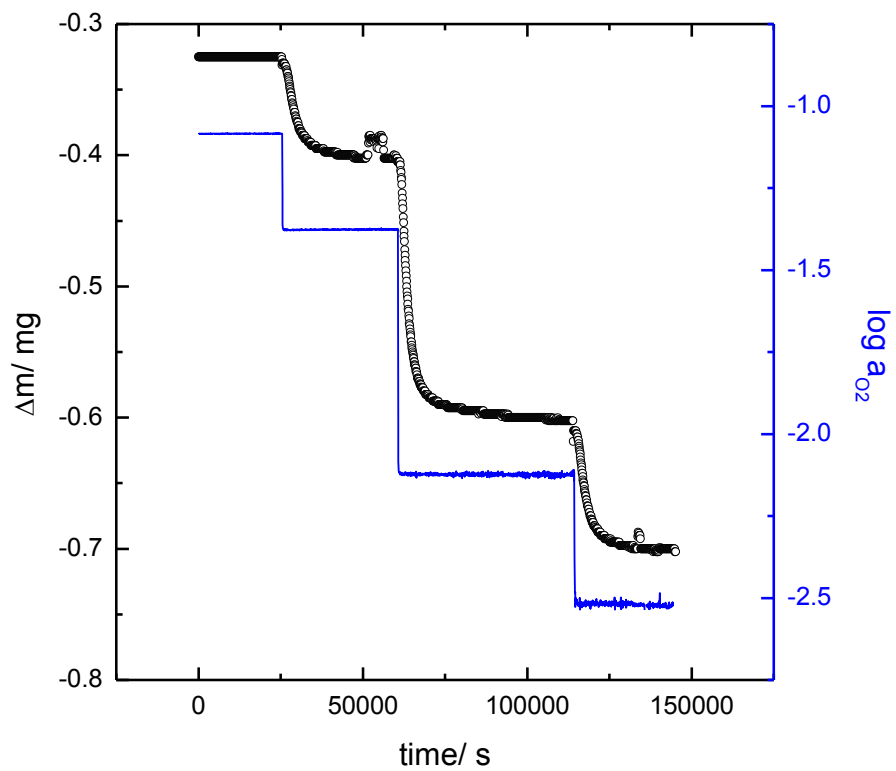


Figure 3.6. The representative example of raw result of thermogravimetry. Mass change due to oxygen in/out reaction starts when $\log a_{\text{O}_2}$ is changed.

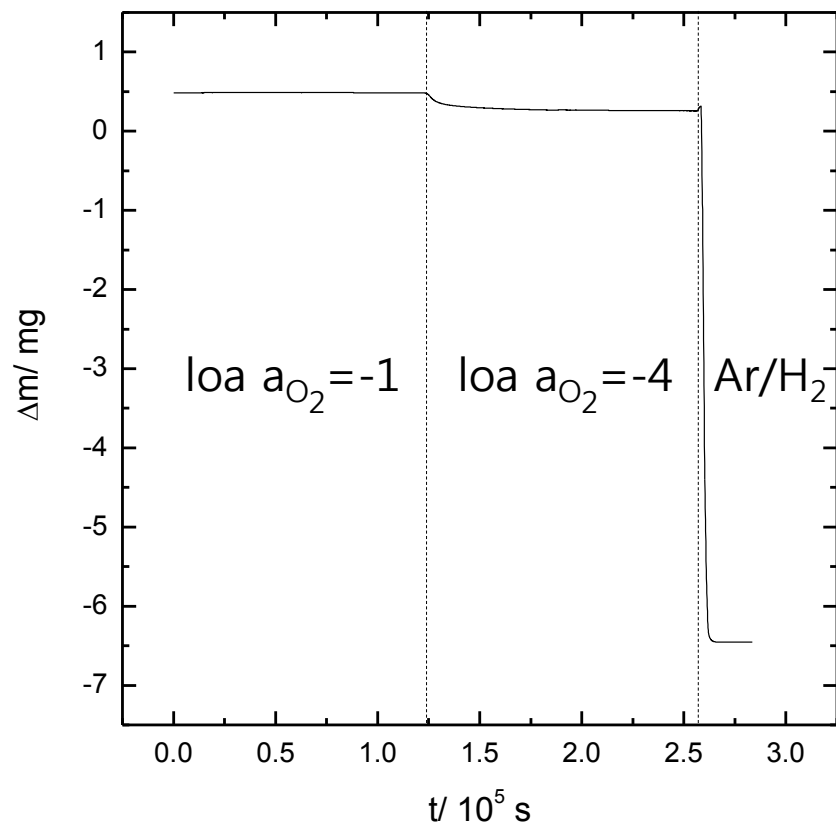


Figure 3.7. Weight change under reaction with H₂.

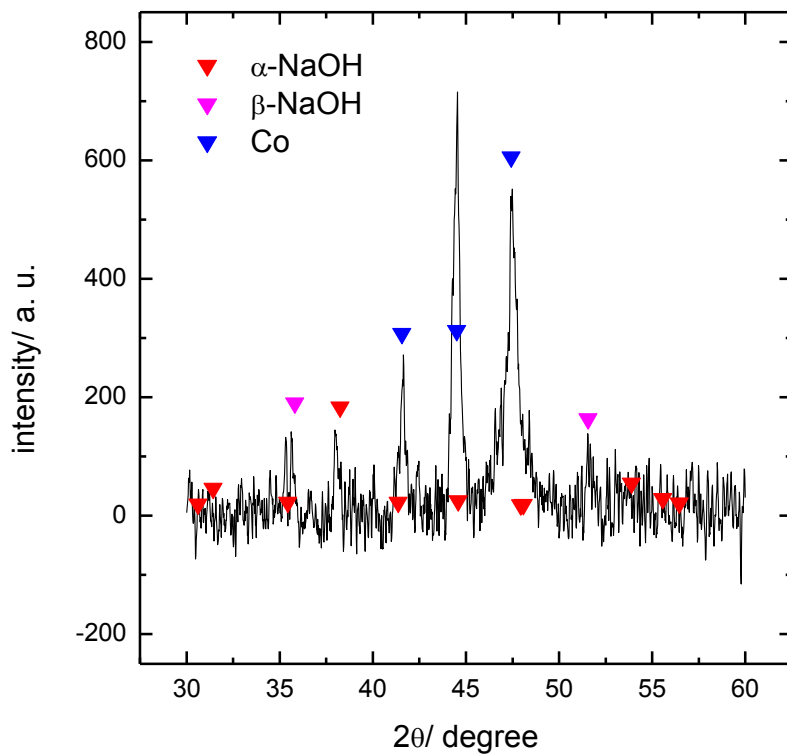


Figure 3.8. XRD result of residues after the decomposition of Na_xCoO_2 by H_2 . Every peaks can be indexed by NaOH or Co.

3.3. 전기전도도 측정

전기전도도를 측정하기 위한 시편은 소결체를 $(1.58 \pm 0.01) \times (1.58 \pm 0.01) \times (13.00 \pm 0.01) \text{ mm}^3$ 의 사각 기둥 형태가 되도록 저속절단기로 가공하여 준비하였다. 준비된 시편은 직류 4단자법(dc 4-probe method)을 사용하기 위하여, 시편의 양 끝면은 전류를 흘리기 위한 전극으로 구성하기 위해 백금 페이스트를 도포하였고, 시편의 양 끝으로부터 약 2.5mm 안쪽에 전위차를 측정하기 위한 탐침을 구성하기 위해 백금선(0.2ϕ)을 감았다. 이때 백금선의 위치를 고정하고 시편과 백금선의 접촉성을 좋게 하기 위해 시편의 모서리에 약 0.1 mm의 얇은 흙을 파 두었다. 이에 더해 백금선과 시편이 닿는 면은 접촉 저항을 줄이기 위해 백금페이스트를 도포하였다. 결과적으로 내부 전극 사이의 간격은 $(8.2 \pm 0.2) \text{ mm}$ 였다.

이렇게 구성된 시편은 스프링과 알루미나 관, 알루미나 봉 등을 이용한 고정장치를 이용해 로 내부에 위치시켰는데, 이때 시편 양 끝면의 전극에는 온도 측정용 열전대를 겸할 수 있도록 S-type 열전대를 용접한 후 프레스를 이용해 납작하게 눌러 원판으로 만든 집전 장치를 두었다. 대략적인 장치의 모습이 Figure 3.9에 나타나 있다. 전기전도도 측정시에는 시편 양 끝의 열전대에서 측정한 온도 차이가

0.5℃ 내로 거의 일정하도록 로 내의 시편 위치를 조절하였다.

전원으로는 Keithley 220 programmable current source를 사용하였고, 전압 강하를 측정하기 위해서는 Keithley 2000 digital multimeter를 사용하였다. 이때 시편에 전류를 흘리는 방향은 매번 이전과 반대 방향으로 번갈아 함으로써 이온들이 특정 방향의 전극에 쌓여 측정 결과에 영향을 미치는 것을 최소화하도록 하였다.

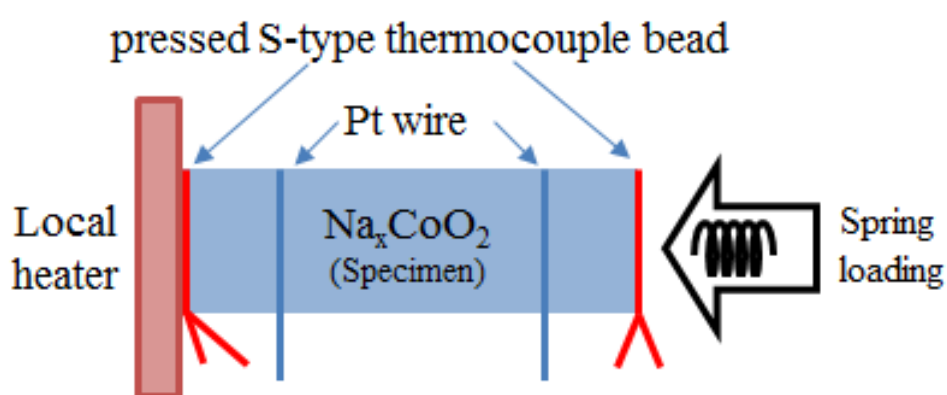


Figure 3.9. Schematic diagram of a cell for electrical conductivity and thermopower measurement.

3.4. 열기전력 측정

열기전력은 $\theta \equiv \frac{\Delta\phi}{\Delta T}$ (ϕ 는 electrostatic potential) 라는 정의에 따라,

Figure 3.9에 표시된 국소 가열기를 통해 시편의 양 끝에 온도 차이를 유발한 후, 양 끝에 집전 장치로 검하여 위치시킨 S-type 열전대를 이용해 각 부분의 온도를 측정하고, 한편으로는 시편 양 끝의 전위차를 측정하여 얻어내었다. 이때 열기전력을 측정하는 방식은 두 가지가 있는데, 온도 차이를 일으킨 직후, 즉 측정 시각 t 를 0으로 수렴시켜, 온도 차이에 의한 물질 이동이 미처 일어나기 전에 측정하는 경우와, 온도 차이에 의한 시편 내 물질이동이 완료된 정상상태에서 측정하는 방법이 있다.[74] 이 연구에서는 두 가지 경우를 모두 관찰하였다.

4. 실험 결과 및 토의

4.1. 주 결합종의 결정

앞서 소개된 문헌 연구 결과들을 총집하여 분석하면 Na_xCoO_2 내의 결합에 대한 단서를 얻을 수 있다. 먼저, 이 계에서 존재할 수 있는 모든 결합종을 각 sublattice별로 나열해 보면,

$$\{V'_{\text{Na}}, \text{Na}_i^\bullet, \text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}; V'''_{\text{Co}}, \text{Co}_i^{\bullet\bullet\bullet}, \text{Na}_{\text{Co}}''; V''_{\text{O}}, \text{O}_i''; e', h^\bullet\} \quad (4.1)$$

과 같다. 각 sublattice는 세미콜론으로 구분하였으며 순서대로 Na, Co, O sublattice에서 존재하는 defect와 electronic defect들을 나열한 것이다. 여기서, 2.2절에서 소개한 Karppinen 등[21]의 연구 결과로부터, $x=1$ 일 때에는 Na deficiency와 정공이 전하중성조건을 이루지만 $x<0.7$ 인 경우 이 거동에서 벗어나 정공의 양이 부족해지는데, (Figure 2.6) 이를 결합화학적으로 기술하면,

$$[V'_{Na}] = p + z[A_S^{z\bullet}] \quad (4.2)$$

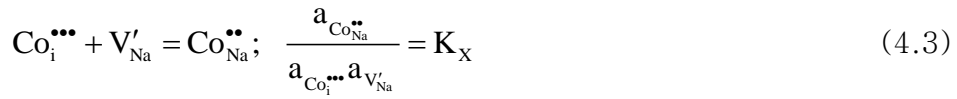
와 같다. 여기서 $A_S^{z\bullet}$ 는 임의의 z 만큼의 양의 effective charge를 띠는 결함종이다. (4.1)로부터 현재 결정구조상에서 양의 effective charge를 띠 수 있는 결함은 Na_i^\bullet , $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$, $Co_i^{\bullet\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet\bullet}$ 이다. 그런데, 2.4절에서 소개한 formation energy 정보[23,43]를 생각해 보면 이들 중 $V_O^{\bullet\bullet}$ 는 그 formation energy가 다른 defect들에 비해 훨씬 크기 때문에 존재하기 어려우므로 제외할 수 있다. 한편, 이 계가 $x=0.7$ 정도의 Na-deficit한 상태라는 점을 고려해볼 때, 계의 $a_{Na_{0.5}O}$ 가 낮은 상태일 것이며, 역으로 $a_{Co_{0.5}}$ 는 Gibbs-Duhem relation에 따라 높아진 상태일 것이다. 그러므로 정확한 defect 관계식을 고려하지 않더라도 Na 농도를 높이는 결함들(Na_i^\bullet , Na_{Co}'')은 크게 위축될 것이고, Co 농도를 높이는 결함들($Co_{Na}^{\bullet\bullet}$, $Co_i^{\bullet\bullet\bullet}$)은 많아질 것인 바, 결과적으로 본 계에서 주결함종으로 존재할 만한 후보들은 V'_{Na} , $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$, $Co_i^{\bullet\bullet\bullet}$, h^\bullet 의 네 가지이다. 이때 홀의 경우에는 delocalized 상태인 h^\bullet 혹은 Co 이온에 localize된 상태인 $Co_{Co}^\bullet (= Co_{Co}^x + h^\bullet)$ 의 두 형태로 존재할 수 있는데, 이 둘 중 어느 것을 고려해야 할지, 아니

면 둘 모두 고려해야 하는지는 아직 불확실하다.[33] 어느 경우이든 defect 농도를 논할 때에는 수학적으로 차이가 없으므로, 여기서는 홀을 h^\bullet 으로 보고 추후에 전기적 성질을 논할 때 이 문제를 다시 검토하기로 한다.

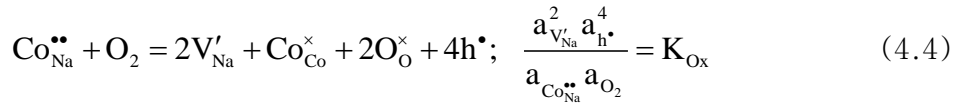
4.2. 결함화학적 분석

앞서 기술한 V'_{Na} , $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$, $Co_i^{\bullet\bullet\bullet}$, h^\bullet 의 defect 사이에는 다음과 같은 관계식들이 존재한다.

i) internal equilibrium



ii) external equilibrium



iii) closed boundary condition with respect to metallic components

$$x = \frac{[Na]}{[Co]} = \frac{1 - [V'_{Na}] - [Co^{\bullet\bullet}_{Na}]}{1 + [Co^{\bullet\bullet}_{Na}] + [Co^{\bullet\bullet\bullet}_i]} \quad (4.5)$$

iv) charge neutrality condition

$$[V'_{Na}] = 2[Co^{\bullet\bullet}_{Na}] + 3[Co^{\bullet\bullet\bullet}_i] + p \quad (4.6)$$

여기서 a_S 는 S의 activity이고 K_X , K_{Ox} 는 각 반응식의 평형상수를 뜻한다. 만약 모든 결함종들을 ideal defect로 가정한다면, (4.3), (4.4)의 a_S 는 농도 $[S]$ 로 기술할 수 있으며, 이를 고려하여 (4.3), (4.4)를 다시 쓰면,

$$Co^{\bullet\bullet\bullet}_i + V'_{Na} = Co^{\bullet\bullet}_{Na}; \quad \frac{[Co^{\bullet\bullet}_{Na}]}{[Co^{\bullet\bullet\bullet}_i][V'_{Na}]} = K_X \quad (4.7)$$

$$Co^{\bullet\bullet}_{Na} + O_2 = 2V'_{Na} + Co^{\times}_{Co} + 2O^{\times}_O + 4h^{\bullet}; \quad \frac{[V'_{Na}]^2 p^4}{[Co^{\bullet\bullet}_{Na}] a_{O_2}} = K_{Ox} \quad (4.8)$$

이다.

여기서 더 깊은 결함화학 분석을 진행하기에 앞서 격자분자식을 명확히 하고자 한다. 4.1절에서 정의한 바에 의하면 Na, Co, O가 ideal 한 자리를 모두 채우고 있는 경우, lattice formula는 NaCoO_2 가 되는데, 이온의 전하를 밝혀서 나타내면 $\text{Na}^+\text{Co}^{3+}\text{O}_2^{2-}$ 이다. 현재 다루는 계에서는 Na 농도 x 가 1보다 작고, 또한 이는 분위기와 무관하게 고정돼 있으므로 이를 고려하면 격자분자식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\frac{1-x}{2}+\delta} \quad (4.9)$$

그런데, 이 계에 존재하는 majority defect는 V'_{Na} , $\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}$, $\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_{\text{i}}$, h^\bullet 의 총 4가지이므로, 이러한 defect들로부터는 O sublattice에 농도 변화가 생기는 (4.9)와 같은 형태는 화학적인 표현법으로는 문제가 없을지 모르나, defect 관점에서는 부적절한 것이다. 이를 고려하여 (4.9) 대신 cationic sublattice의 defect를 고려하여 격자분자식을 새로 기술하면,

$$(\text{Na}_{\text{Na}}^{\times})_{1-a-b}(\text{V}'_{\text{Na}})_a(\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet})_b(\text{Co}_i^{\bullet\bullet\bullet})_c(\text{Co}_{\text{Co}}^{\times})_1\text{O}_2=\text{Na}_{1-a-b}\text{Co}_{1+b+c}\text{O}_2 \quad (4.10)$$

과 같다. 여기서 $a=[\text{V}'_{\text{Na}}]$, $b=[\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}]$, $c=[\text{Co}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ 이다. (4.9)에서는 O가 정비조성에서 벗어난 것으로 기술되었지만, (4.10)에서는 정비량 2로 고정돼 있음에 주목해야 한다. 다음으로 이와 같은 격자분자식 하에서 산소의 부정비량 δ 를 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{1}{2}(2[\text{O}]-[\text{Na}]-3[\text{Co}]) = \frac{1}{2}(4-(1-a-b)-(3+3b+3c)) \\ &= \frac{1}{2}(a-2b-3c) \end{aligned} \quad (4.11)$$

이때 전하중성조건, (4.6)을 생각한다면, (4.11)은

$$\delta = \frac{1}{2}([\text{V}'_{\text{Na}}]-2[\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}]-2[\text{Co}_i^{\bullet\bullet\bullet}]) = \frac{1}{2}p \quad (4.12)$$

이다. 결과적으로, (4.12)를 (4.5)와 연립하여 정리하면, (4.10)의 격자분자식은 다음과 같이 정리된다.

$$\text{Na}_{1-a-b}\text{Co}_{1+b+c}\text{O}_2 = \text{Na}_{\frac{4x-2x\delta}{3+x}}\text{Co}_{\frac{4-2\delta}{3+x}}\text{O}_2 \quad (4.13)$$

여기서 만약 (4.13)을 $x \approx 1$, $\delta \approx 0$ 에서 근사하면 (4.9)가 됨을 쉽게 확인할 수 있다.

다음으로, (4.6)으로부터 Brouwer approximation 조건을 정리하면 $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 2[\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}]$, $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 3[\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_i]$, $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx p$ 의 세 가지로 볼 수 있는데, 각 경우에 대해 (4.13)을 고려하여 δ 범위를 구해 보면 Table 4.1에 표시한 바와 같이 $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 2[\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}]$, $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 3[\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_i]$ 두 경우에는 공통적으로 $\delta \approx 0$ 이고, $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx p$ 일 때는 $\delta > 0$ 이다. 이때 $\delta \approx 0$ 영역에서 $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 2[\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}]$ 과 $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 3[\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_i]$ 중 어떤 Brouwer approximation이 적합한 것인지는 $[\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}]$ 와 $[\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_i]$ 중 어떤 defect가 주요한지, 다시 말해 (4.7)의 K_X 가 어떤 값을 가지는지에 달린 일이다. 하지만

Na_xCoO_2 계에서 K_X 의 크기에 대해서는 알려진 바가 없고, 간접적으로 추측해볼 여지도 크지 않기 때문에 본 연구에서는 $[\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}]$ 가 주요하다고 가정하여 논리를 계속 전개하되, 나중에 $[\text{Co}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ 가 주요할 경우에 대해서도 짧게 논하도록 하겠다.

$[\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}]$ 만 고려하기로 했으므로, (4.5), (4.6)은 다음과 같이 간략하게 표시된다.

$$x = \frac{[\text{Na}]}{[\text{Co}]} = \frac{1 - [\text{V}'_{\text{Na}}] - [\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}]}{1 + [\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}]} \quad (4.14)$$

$$[\text{V}'_{\text{Na}}] = 2[\text{Co}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}] + p \quad (4.15)$$

이들을 Brouwer approximation을 이용하여 (4.8)에 대입하여 풀면, 각 defect 농도의 a_{O_2} exponent ($[\text{S}] \propto a_{\text{O}_2}^p$ 일 때, p)를 구할 수 있으며, 이를 바탕으로 각 defect 농도의 변화 거동을 a_{O_2} 에 따라 나타내면 Figure 4.1과 같다. 설사 $[\text{Co}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ 가 majority defect라 할지라도, 같은 방법으로 (4.7), (4.8)을 풀어 보면 같은 경향을 보임을 확인할 수 있다. 이 결과와 (4.12)를 이용하여, a_{O_2} 변화에 따른 δ 의

거동을 예측해 보면, 낮은 a_{O_2} 의 near-stoichiometry ($\delta \approx 0$) 영역에서는 $\delta \propto a_{O_2}^{1/4}$ 이고, 높은 a_{O_2} 의 hyperstoichiometry ($\delta > 0$) 영역에서는 $\delta \propto a_{O_2}^0$ 일 것이다. 이제 다음으로 측정을 통하여 이 결과를 비교 분석해보도록 한다.

Table 4.1. List of possible Brouwer approximations of Na_xCoO_2 .

$\begin{smallmatrix} (-) \\ (+) \end{smallmatrix}$	$[\text{V}'_{\text{Na}}]$	
$[\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}]$	$[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 2[\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}]$	} ionic compensation: near stoichiometric ($\delta \approx 0$)
$[\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_{\text{i}}]$	$[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx 3[\text{Co}^{\bullet\bullet\bullet}_{\text{i}}]$	
p	$[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx p$	} electronic compensation: hyperstoichiometry ($\delta > 0$)

Table 4.2. List of possible Brouwer approximations of Na_xCoO_2 .

a_{O_2} exponent	$[V'_{\text{Na}}] = 2[Co^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}]$	$[V'_{\text{Na}}] = p$
$[V'_{\text{Na}}]$	0	0
$[Co^{\bullet\bullet}_{i2}]$	0	-1
p	1/4	0

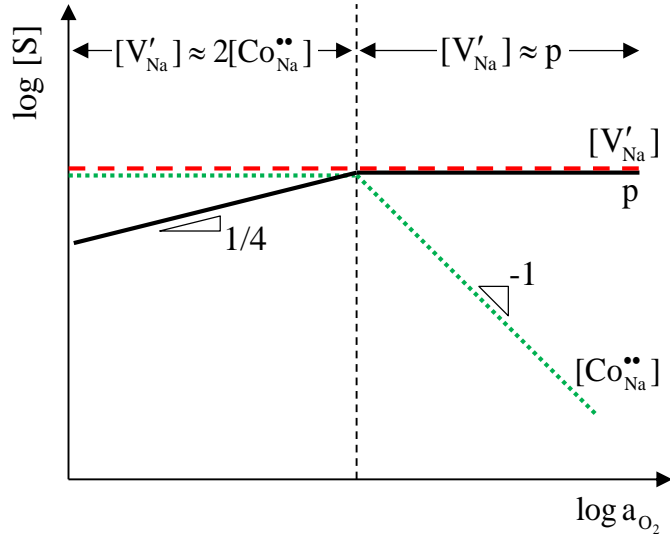


Figure 4.1. Change in concentrations of majority defects, V'_{Na} , $Co_{Na}^{..}$ and h^\bullet , when x is fixed as $x < 1$

4.3. 산소 부정비량과 상안정성

산소 부정비량 측정 결과를 소개하기에 앞서, 결합화학 분석을 토대로 정의된 격자분자식을 이용하여 (3.1), (3.3), (3.6) 등의 δ 관계식들을 재정립할 필요가 있다. 위 식들에서는 간단한 화학적 격자분자식인 (4.9)를 이용하여 정의된 것이나, 4.2절의 분석 내용에서 확인할 수 있듯이 실제로는 (4.13)과 같은 cation site의 defect를 고려한 격자분자식을 쓰는 것이 합당하다. (4.9) 대신 (4.13)의 격자분자식을 사용할 때의 주된 차이점은 바로 산소 출입반응에 의해 전체 몰 수가 변한다는 점이다.

우리가 다루는 계는 (4.14)에 기술한 바와 같이 금속 이온에 대해서는 닫힌 계이기 때문에 계의 농도 변화는 오직 산소 출입 반응에 의해서만 일어난다. 그런데 만약 개별 격자분자의 산소 양이 정비량인 2로 고정돼 있다면, 산소 출입 반응에 의한 변화는 개별 격자분자의 산소 양이 변하는 것이 아니라 격자분자의 총 몰 수 변화로 일어날 수밖에 없으며, 이때 계 내부의 금속 이온의 양은 일정한 값으로 유지될 것이다. 이를 식으로 나타내면,

$$n[\text{Na}] = n^*[\text{Na}]^*; \quad n[\text{Co}] = n^*[\text{Co}]^* \quad (4.16)$$

이고, 이때 n , $[\text{Na}]$, $[\text{Co}]$ 는 각각 시편의 임의의 상태에서의 몰 수, Na 농도, Co 농도이며, n^* , $[\text{Na}]^*$, $[\text{Co}]^*$ 는 reference state에서의 그것들이다. 여기에 (4.13)의 격자분자식에 명시된 Na와 Co의 농도를 대입하면

$$n \frac{2(2-\delta)}{3+x} = n^* \frac{2(2-\delta^*)}{3+x} \quad (4.17)$$

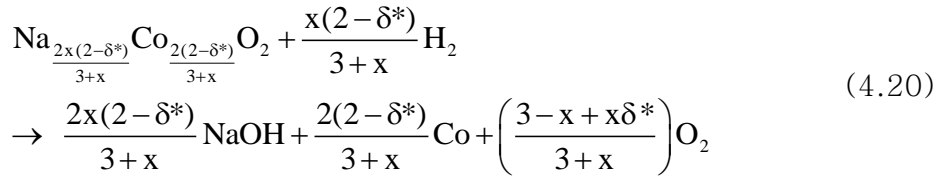
로 정리된다.

위의 관계식을 이용해 coulometric titration과 thermogravimetry로 측정되는 $\Delta\delta$ 를 나타내면 각각

$$\Delta\delta = \delta - \delta^* = \frac{\frac{I_t}{2Fn^*} \left(1 - \frac{\delta^*}{2}\right)}{1 + \frac{I_t}{4Fn^*}} \quad (4.18)$$

$$\Delta\delta = \delta - \delta^* = \frac{\frac{\Delta m}{M_O n^*} \left(1 - \frac{\delta^*}{2}\right)}{1 + \frac{\Delta m}{2M_O n^*}} \quad (4.19)$$

와 같으며, H₂와의 반응을 통해 얻어지는 절대산소부정비량은



$$\therefore \delta^* = \frac{4xM_H - 2M_O(3-x) - (3+x)(\Delta m_R / n^*)}{2x(M_H + M_O)} \quad (4.21)$$

와 같다.

이러한 결합화학적 배경 하에서 전하적정법과 열중량분석법으로 측정한 산소 부정비량은 Figure 4.2 과 같았다. Figure 4.2(a)는 Na의 농도가 x=0.706으로 일정한 경우, 산소 활동도와 온도에 따른 변화를 나타낸 것이고, Figure 4.2(b)는 온도를 700℃로 고정하여 산소

활동도와 Na 농도에 따른 변화를 관찰한 것이다. Figure 4.2의 각 산소 부정비량 결과는 700°C , $\log a_{\text{O}_2} = -1$ 일 때를 기준점 ($\delta = \delta^*$; $\Delta\delta = 0$)으로 하여 측정된 것이다. 전하적정법으로 측정된 산소 부정비량은 열중량분석법으로 측정된 것과 오차 범위 내에서 일치하였다.

산소부정비량으로 결합화학적 분석을 진행하기 위해서는 산소부정비량의 절대값을 알아야 하는데, 일반적으로 절대 산소부정비량을 알아내는 방법은 상대산소부정비량의 측정 범위 내에서 정비조성점이 존재하는 경우에 한하여, 정비조성점에서 나타나는 변곡점을 수학적 방법으로 찾아내는 방법[33, 68]과 화학 적정을 통해 구성 원소들, 특히 금속 원소들의 평균 원자가를 알아내어 산소의 농도를 계산해내는 방법[21, 69] 등이 있지만 Na_xCoO_2 의 경우 Figure 4.2 에서 확인할 수 있듯이 변곡점을 관찰할 수 없기 때문에 첫 번째 방법은 사용 불가능하다. 두 번째 화학 적정법은 일반적으로 오차가 매우 크다는 단점이 있기 때문에[33] 사용하지 않았다. 이 연구에서는 3.3절에서 언급된 바대로 수소와의 반응 하에서 측정한 열중량분석 결과로부터 기준점에서의 산소 부정비량을 얻어냈는데, 그 결과는 Table 4.3에 정리되어 있다. 이렇게 얻어낸 산소 부정비량의 절대치를 이용하여 Figure 4.2를 보정한 결과는 Figure 4.3와 같다.

Figure 4.3(a)에서 산소 부정비량은 산소 활동도가 감소하면서 단조적으로 줄어들었으며, 이때의 기울기는 거의 일정하였으나, $\log a_{O_2} = -1$ 이상의 영역에서는 산소 분압이 올라갈수록 완만해지는 경향을 보였다. 거의 일정한 부분의 기울기는 온도가 감소하면서 점점 작아지는데, 700℃에서는 1/10에 가까운 값을 보였지만 500℃에서는 1/20에 가까운 값을 보였다. 이 결과는 앞서 소개한 문헌들[36, 38]에서 전기전도도로부터 얻어낸 기울기와 일치하는 것이지만 4.2절의 결합화학 분석에서 예상되는 1/4 기울기와는 차이를 보인다. 한편, 높은 산소 활동도 영역으로 가면 700, 650, 600℃의 산소 부정비량 등온선이 특정 값으로 수렴하는 모습을 볼 수 있는데, 이 값은 앞서 시행한 4.2절의 결합화학적 분석에서 보인 대로 $[V'_{Na}] = p$ 인 영역에서 예상되는 결과인 $\delta = (1-x)/2 = 0.147$ 과 오차 범위 내에서 일치하였다.

Figure 4.3(b)에서는 Na 농도에 따른 결과를 볼 수 있는데, Figure 4.3(a)에서 본 바와 마찬가지로, 산소 부정비량의 기울기는 $\log a_{O_2} = -1$ 이상의 영역에서 산소 분압이 커질수록 완만해졌으며, 그 이하 영역에서는 Na 농도와 무관하게 1/10 정도로 거의 일정하였다. 높은 활동도에서의 산소 부정비량은 값은 $[V'_{Na}] = p$ 인 영역에서 예상되는 결과인 $\delta = 0.168$ ($x = 0.664$) , $\delta = 0.147$ ($x = 0.706$) ,

0.135 ($x=0.731$)와 오차 범위 내에서 일치하였다.

기울기가 일정한 영역을 지나 산소 활동도가 더 감소하게 되면, 산소 활동도는 거의 고정된 상태에서 산소 부정비량만 변하는 상태를 관찰할 수 있는데, 이는 해당 산소 활동도에서 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 상의 상분해가 일어나기 때문이다.[34, 70] 상분해 상황에서 나타나는 이러한 거동은 Gibbs의 상률[71]로 설명할 수 있는데, 이에 따르면 압력이 1기압으로 일정한 상황에서는,

$$F = C - P + 1 \quad (4.22)$$

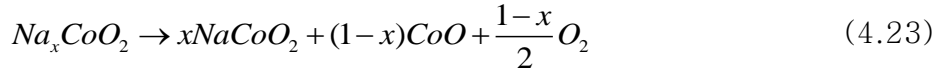
로, 여기서 F 는 계의 자유도 혹은 독립적인 열역학적 변수의 수를 뜻하고, C , P 는 각각 계의 성분의 수와 상의 수이다. 지금 다루는 Na_xCoO_2 의 경우를 보면, 성분의 수는 Na, Co, O의 3가지이고, 상의 수는 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 의 단일상 영역에서는 1이다. 따라서 계에 작용하는 독립적인 열역학적 변수의 수 $F=3-1+1=3$ 이다. 이 3가지 변수는 온도, Na의 농도, O의 농도(혹은 산소 부정비량)이다.

Figure 4.3(a)의 결과에서는 Na의 농도를 $x=0.706$ 으로 고정한 상

태로 두었고, 각 등온선에 한정하여 논의하자면 온도 역시 일정한 상태이므로, 산소 부정비량만이 변수로 취급되는데, 만약 γ - Na_xCoO_2 상이 다른 두 개의 상으로 분해되는 과정에 있다면 반응물인 γ - Na_xCoO_2 상과 생성물인 두 개의 상, 도합 3개의 상이 존재하므로 $F=3-3+1=1$ 로, 온도만이 유일한 변수가 된다. 그러므로 Na_xCoO_2 의 산소 활동도는 γ - Na_xCoO_2 단일상 영역에서는 산소 부정비량에 따라 변하는 것이 관찰되지만, 상 분해가 시작되면 산소 활동도가 산소 부정비량의 함수가 아니게 되고, 따라서 산소 부정비량이 변하는 것과 무관하게 일정한 양상을 유지되게 된다.

이러한 상 안정 영역의 산소 활동도 하한은 $x=0.706$ 시편의 경우, 700°C 에서 $\log a_{\text{O}_2}=-(4.26\pm0.05)$, 650°C 에서 $-(4.41\pm0.04)$, 600°C 에서 $-(5.11\pm0.02)$, 마지막으로 500°C 에서 $-(5.88\pm0.07)$ 로, 온도가 감소하면서 상 안정 영역이 더 낮은 산소 활동도까지로 넓어지는 경향을 보였다. 한편, Gibbs의 상률에 따르면 상분해가 일어나는 과정에서는 $F=1$ 임을 앞에서 이미 알아 보았으며, 결과적으로 Na의 농도 또한 변수가 아니게 되므로, $x=0.664$ 시편의 700°C 에서의 상분해 산소분압이 $x=0.706$ 시편과 같을 것으로 예상이 되는데, 실제로 $\log a_{\text{O}_2}=-(4.21\pm0.04)$ 으로, $x=0.706$ 시편의 같은 온도에서의 상분해 산소분압과 예러 범위 하에서 일치하였다. 이 결과를 Figure 4.4

에 정리해 두었다. 상안정영역 하한을 넘어가 분해된 상은 X선 회절 분석 결과 α -NaCoO₂와 CoO로 밝혀졌다.(Figure 4.5) 이로부터 Na_xCoO₂의 분해 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있다.



이로부터 분해 반응의 표준반응자유에너지는

$$\Delta G_{decomp.}^o = -RT \ln \frac{a_{NaCoO_2}^x a_{CoO}^{1-x} a_{O_2}^{(1-x)/2}}{a_{Na_xCoO_2}} = -\frac{1-x}{2} RT \ln a_{O_2} \quad (4.24)$$

이고, Gibbs-Helmholtz 식을 이용하면 표준반응엔탈피가

$$\Delta H_{decomp.}^o = \frac{\partial(\Delta G_{decomp.}^o / T)}{\partial(1/T)} = -\frac{1-x}{2} R \frac{\partial \ln a_{O_2}}{\partial(1/T)} \quad (4.25)$$

이다. Figure 4.4에 나타낸 결과의 linear fit으로부터 Na_xCoO_2 의 분해 반응의 표준반응엔탈피는 $18 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ 임을 알 수 있었다. 이는 Li_xCoO_2 계에서 High-temperature oxide melt solution calorimetry 법 [92]으로 측정한 LiCoO_2 와 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ 의 표준생성엔탈피 [93]로부터 계산된 값인 $13 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ 과 비교할만한 크기이다.

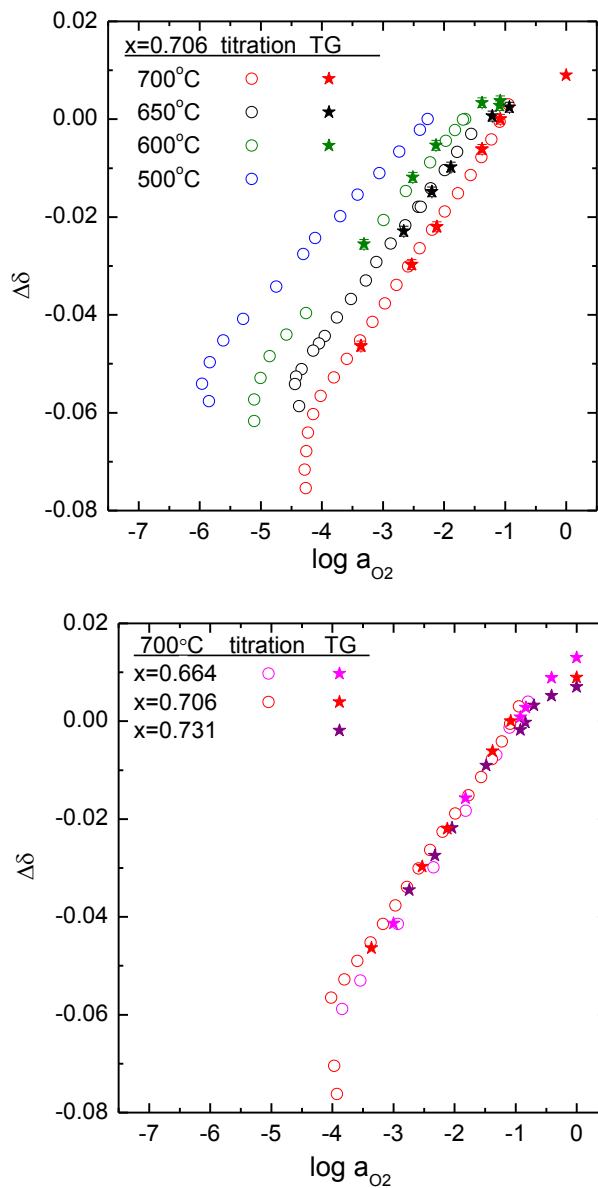


Figure 4.2. Relative oxygen nonstoichiometry ($\Delta\delta$) of Na_xCoO_2 to the reference condition, 700°C and $\log a_{\text{O}_2}=-1$.
(a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$

Table 4.3. Weight loss and absolute oxygen nonstoichiometry
obtained from reaction with H₂.

x	$\Delta m / m$	$\delta(T = 700^\circ \text{C}, \log a_{\text{O}_2} = -1)$
0.664	− (0.193±0.003)	0.154±0.002
0.706	− (0.185±0.004)	0.135±0.003
0.731	− (0.180±0.003)	0.123±0.002

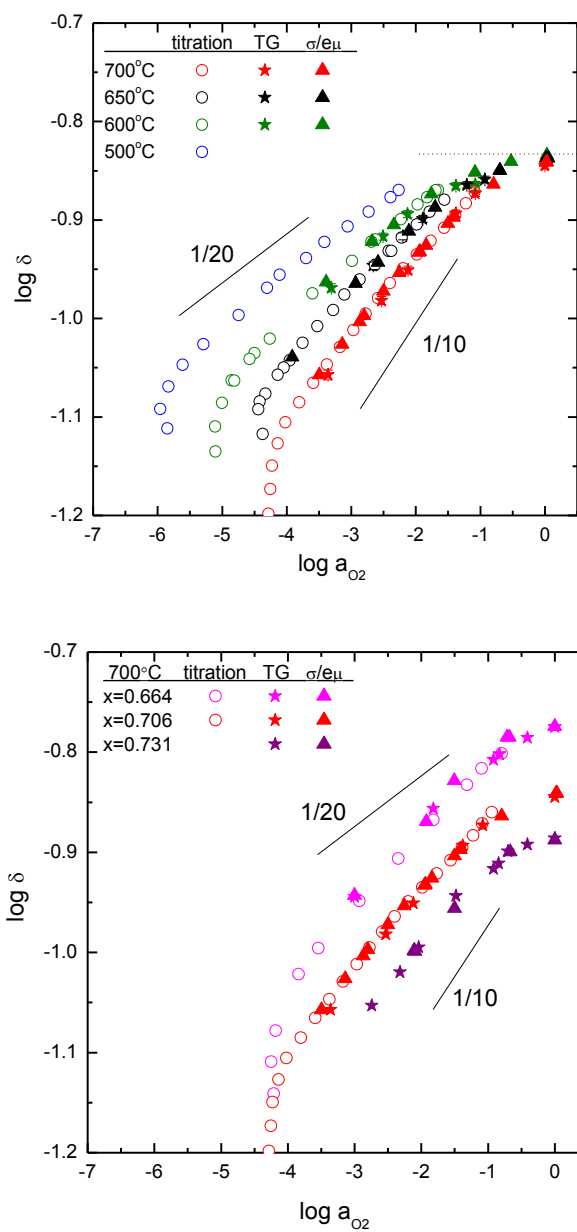


Figure 4.3. Absolute oxygen nonstoichiometry (δ) of Na_xCoO_2 .

(a) x is fixed as $x = 0.706$, (b) T is fixed as $T = 700^\circ\text{C}$

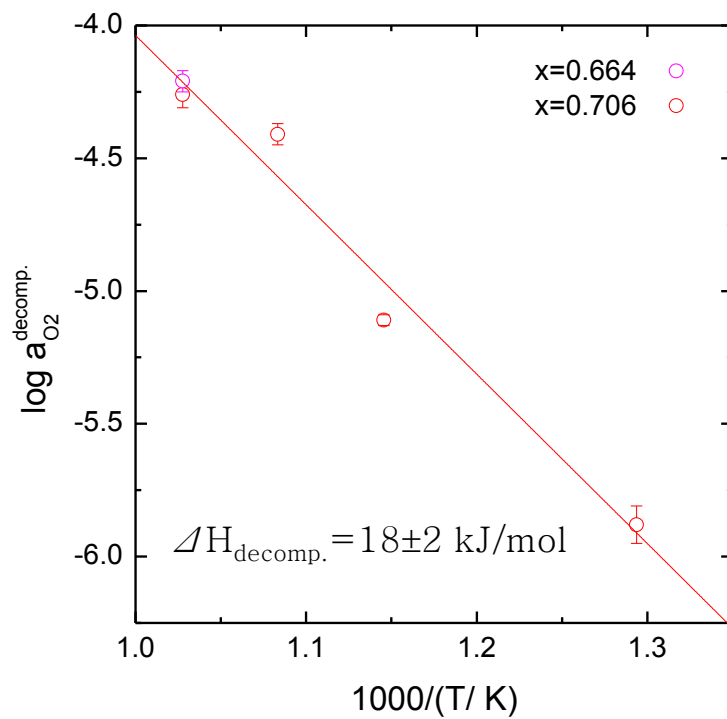


Figure 4.4. Decomposition a_{O_2} of Na_xCoO_2 . Solid line is result of linear least square fit for evaluating standard reaction enthalpy

by eq.(4.25)

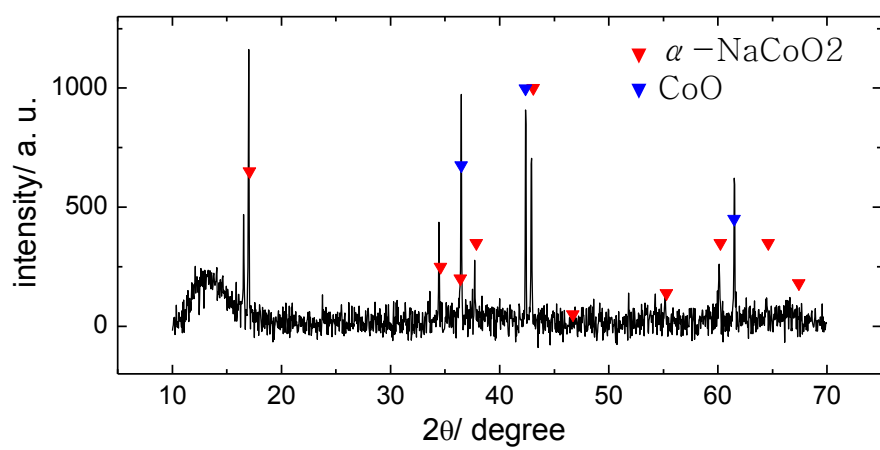


Figure 4.5. XRD result of decomposition products. Only NaCoO₂ and CoO are detected.

4.4. 전기전도도

전기전도도 측정 결과는 Figure 4.6에 나타낸 바와 같다. 전기전도도는 100 S/cm 수준으로, 온도 증가에 따라 감소하는 metallic 거동을 보였다. 산소 분압에 따라서는 앞서 확인한 산소 부정비량 결과와 같은 경향을 보여서 산소 분압이 감소하면서 전기전도도는 단조적으로 줄어들었으며, 이때의 기울기는 함께 나타낸 visual guidance로부터 확인할 수 있듯이 1/20-1/10 사이의 값으로 거의 일정하였고 $\log a_{O_2} = -1$ 이상의 영역에서만 산소 분압이 올라갈수록 완만해지는 경향을 보였다. 거의 일정한 부분의 기울기는 온도가 감소하면서 점점 작아지는데, 700°C에서는 1/10에 가까운 값을 보였지만 500°C에서는 1/20에 가까운 값을 보였다. Na 농도에 대해서는 $x=0.731$, $x=0.664$, $x=0.706$ 순으로 크기가 큰, Na 농도에 따른 변화가 일관적이지 않은 거동을 보였다.

산소 분압 변화에 따른 전기전도도의 relaxation kinetics를 분석하면 계 내부의 defect에 대한 화학확산계수를 알 수 있다. 대표적인 relaxation 거동을 Figure 4.7에 나타내었다. 이러한 전기전도도 relaxation은 변화된 열역학적 조건 하에서 표면의 defect 농도가 해

당 조건에서의 평형 농도로 고정돼 있다는 가정 하에 Fick's 2nd law
를 풀어서 구할 수 있다. 이에 대한 상세한 과정은 [96,97]에 설명
돼 있다. 그 해는

$$\frac{\bar{\sigma}(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(0) - \sigma(\infty)} = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 \tilde{D}t}{a^2}\right) \right]^2 \quad (4.26a)$$

$$\beta \tan \beta = L; \quad L = \frac{ak}{\tilde{D}} \quad (4.26b)$$

이다.[97] 여기서 $\bar{\sigma}(t)$, $\sigma(0)$, $\sigma(\infty)$, \tilde{D} , a , k 는 각각 시간 t 에서의
평균 전기전도도, 산소 분압 변경 전의 평형전기전도도, 변화된 산소
분압에서의 평형전기전도도, 화학확산계수, 시편의 길이, 표면반응상
수이다.

현재 다루는 Na_xCoO_2 는 앞에서 검토한 바대로 주요 결함으로 V'_{Na} ,
 $\text{Co}^{\bullet\bullet}_{\text{Na}}$ 의 두 종류의 이온이 존재하므로, 화학확산 또한 이 두 가지 결
함종이 각각 독립적으로 할 것임을 예측할 수 있는데, 실제로 한 가
지 성분의 화학확산만을 고려해서는 전기전도도의 relaxation 거동에
서 최대 20% 정도의 오차를 보이는 등의 문제가 있었다. 두 가지 결

함종에 의한 화학확산식은 [98,99]

$$\frac{\bar{\sigma}(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(0) - \sigma(\infty)} = \sum_{k=Na, Co} A_k \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L_k^2}{\beta_{k,n}^2 (\beta_{k,n}^2 + L_k^2 + L_k)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 \tilde{D}_k t}{a^2}\right) \right]^2 \quad (4.27a)$$

$$A_{Na} = \frac{[V'_{Na}]_{\infty} - [V'_{Na}]_0}{([V'_{Na}]_{\infty} - [V'_{Na}]_0) - 3([Co_{i2}^{\bullet\bullet}]_{\infty} - [Co_{i2}^{\bullet\bullet}]_0)}; \quad (4.27b)$$

$$A_{Co} = \frac{-3([Co_{i2}^{\bullet\bullet}]_{\infty} - [Co_{i2}^{\bullet\bullet}]_0)}{([V'_{Na}]_{\infty} - [V'_{Na}]_0) - 3([Co_{i2}^{\bullet\bullet}]_{\infty} - [Co_{i2}^{\bullet\bullet}]_0)}$$

이를 이용하여 전기전도도의 relaxation을 분석한 결과가 Figure 4.8이다. 이 결과 두 가지 결함종 모두 diffusion controlled로, 표면 반응이 화학확산에 비해 충분히 빨라 화학확산만을 정량적으로 고려하여도 전기전도도의 relaxation을 설명할 수 있었다. 두 성분의 화학확산계수는 약 10배 정도의 차이를 보였는데, 둘 중 어느 것이 Na의 화학확산계수에 해당되는지는 이 결과만으로는 알 수 없으나, 결정구조상 V'_{Na} 와 $Co_{Na}^{\bullet\bullet}$ 모두 Na sublattice를 통해 움직이는데, Na와 Co의 atomic mass는 각각 22.990과 58.933으로 Co의 질량이 2배 이상으로 크기 때문에 더 큰 화학확산계수가 Na에 해당될 것으로 보인다.

이렇게 얻은 화학확산계수를 이용하면 열역학적 조건 변화에 대해 평형이 이뤄지는 데 걸리는 시간을 예측할 수 있다. 이를 바탕으로 하여, 본 연구에서 다룬 모든 실험 결과는 열역학적 평형이 95% 이상 이뤄지도록 하여 측정된 결과이다.

전기전도도 측정 결과를 산소 분압을 매개로 하여 Figure 4.3의 산소 부정비량 결과와 조합하면 전기전도도를 산소 부정비량에 따라 나타낼 수 있다. 그 결과가 Figure 4.9이다. 이 그래프에서 y 절편에 해당되는 양이 $\log e\mu$ 인데, 이로부터 mobility를 확인한 결과 Figure 4.10a와 같이 mobility는 온도가 증가하면서 감소하는 것으로 나타났다. 이는 band conduction하는 경우에서 발견되는 $\mu \propto T^{-3/2}$ 에 부합하던 경향인데, 더 정량적인 확인을 위해 이동도를 $T^{-3/2}$ 에 대해 나타내어 비례 관계가 성립하는지를 확인한 결과가 Figure 4.11이다. 여기서 이동도는 $T^{-3/2}$ 에 대해 0.999의 선형상관도를 보였는데, 이로부터 홀의 전도 메커니즘이 band conduction인 것으로 결론 내릴 수 있다.[32, 72]

한편 Na 농도에 대해서는 Figure 4.10b와 같이 x가 커질수록 mobility가 증가하였다. 이는 x가 1로 접근하여 perfect crystal에 가까워질수록 scattering이 적어지는 것[73]으로 분석할 수 있다.

한편, Na_xCoO_2 와 같은 p-type semiconductor 에서 localized hole 과 delocalized hole 이 공존하는 경우까지 고려해 보면 전기전도도는

$$\sigma = pe\mu_h + [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet]e\mu_{\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet} \quad (4.28)$$

로 표현된다. 여기서 p , μ_h 는 홀의 농도와 mobility 이고, $[\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet]$, $\mu_{\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet}$ 는 localized hole 의 농도와 mobility 이다. 이 경우에도 전체 홀 농도는 4.2 절에서 본 바대로 2δ 와 같을 것이므로

$$p + [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet] = 2\delta \quad (4.29a)$$

여기서 $k \equiv \frac{p}{2\delta}$ 로 정의하면

$$p = 2\delta k \quad (4.29b)$$

$$[Co_{Co}^{\bullet}] = 2\delta(1-k) \quad (4.29c)$$

이다. 이를 이용해 (4.44)를 기술하면,

$$\sigma = pe\mu_h + (2\delta - p)e\mu_{Co_{Co}^{\bullet}} = 2\delta e\mu_{Co_{Co}^{\bullet}} + 2\delta ke(\mu_h - \mu_{Co_{Co}^{\bullet}}) \quad (4.30)$$

한편, delocalized hole이 trap되어 localized hole이 되는 반응을 고려하면,

$$\frac{[Co_{Co}^{\bullet}]}{p[Co_{Co}^{\times}]} = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}]}{p(1 - [Co_{Co}^{\bullet}])} = \frac{1-k}{k(1-2\delta(1-k))} = K_{Co} \quad (4.31)$$

이들을 종합하여 $\log \sigma$ 의 $\log \delta$ 에 대한 변화율을 구해 보면,

$$\left. \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \delta} \right|_{\mu_h, \mu_{CoCo}} = 1 - \frac{2\delta(\mu_h - \mu_{CoCo})k(k-1)}{(\mu_{CoCo} + k(\mu_h - \mu_{CoCo}))(1 - 2\delta + 4\delta k + K_{Co}^{-1})} \quad (4.32)$$

로, 일반적으로 그러하듯이 localized hole과 delocalized hole의 mobility가 서로 같지 않다면, $k=0$ ($p=0$) 혹은 $k=1$ ($p=2\delta$)인 경우에만 기울기가 1이 나올 수 있다. 여기서 $k=0$ ($p=0$)인 경우는 홀이 모두 localized hole의 hopping으로 전도되는 경우이고, $k=1$ ($p=2\delta$)인 경우는 홀이 모두 band conduction으로 전도되는 경우이다. 실제 실험 결과는 Figure 4.9에 나타나 있고, 함께 표시된 직선은 기울기가 1인 visual guidance이다. 실제로 linear fitting을 한 결과도 $x=0.664$ 일 때 기울기가 (1.000 ± 0.009) , $x=0.706$ 일 때 (0.993 ± 0.013) , $x=0.731$ 일 때 (0.97 ± 0.05) 로, 에리 범위 안에서 모두 1이었다. 이 결과와 Figure 4.10a의 mobility의 온도 경향성으로부터 Na_xCoO_2 가 localized hole의 영향이 거의 없이 band conduction하는 것으로 결론 내릴 수 있다. 따라서 localized hole(Co^{4+})과 관계된 defect는 없다고 가정한 4.1절의 분석 내용은 정당하다.

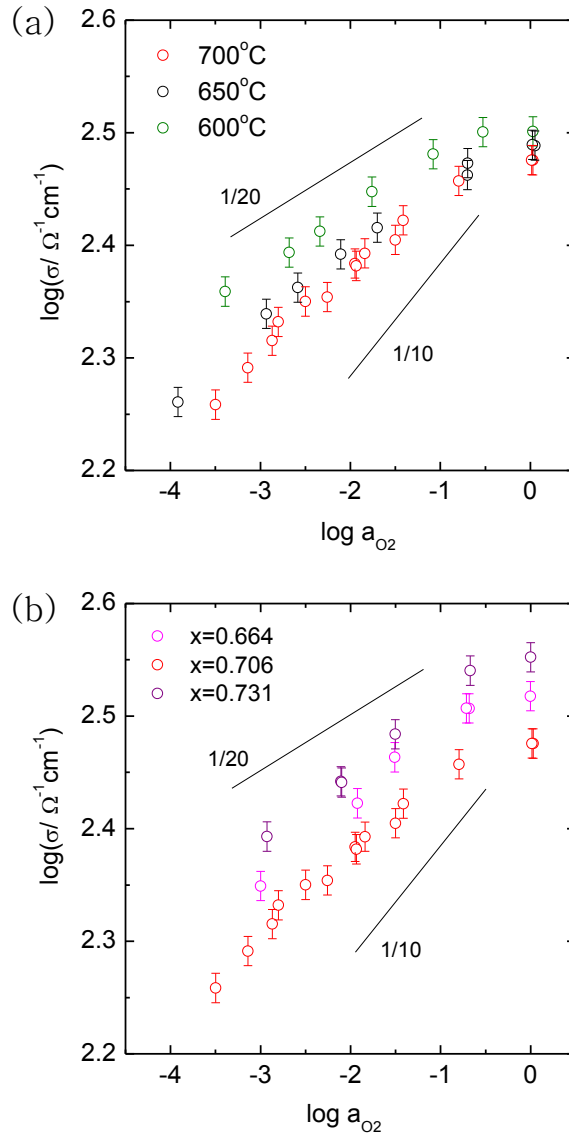


Figure 4.6. Electrical conductivity of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$

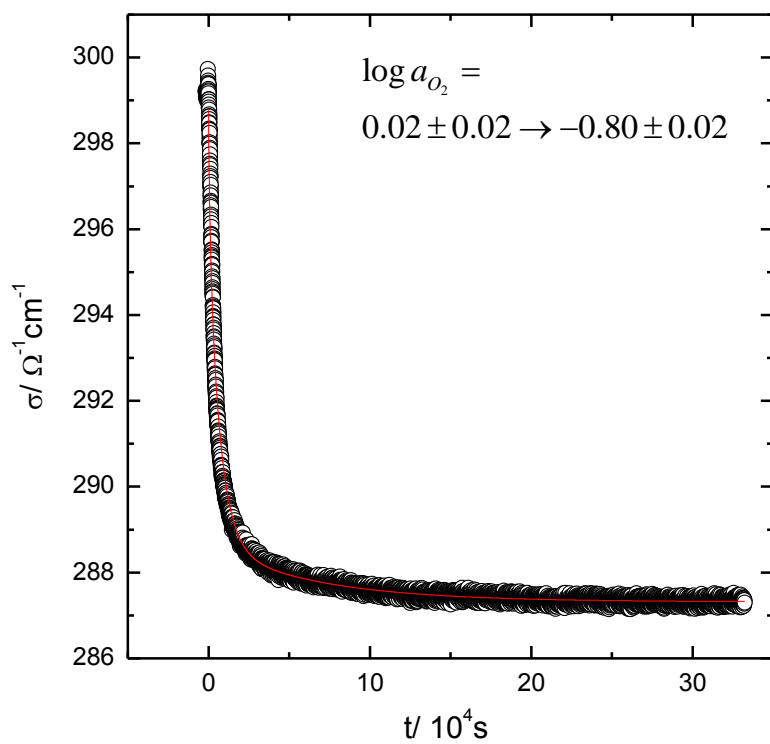


Figure 4.7. Representative conductivity relaxation curve for oxygen partial pressure change, 0.02 ± 0.02 to -0.80 ± 0.02 . Solid line is best fitted result with (4.27)

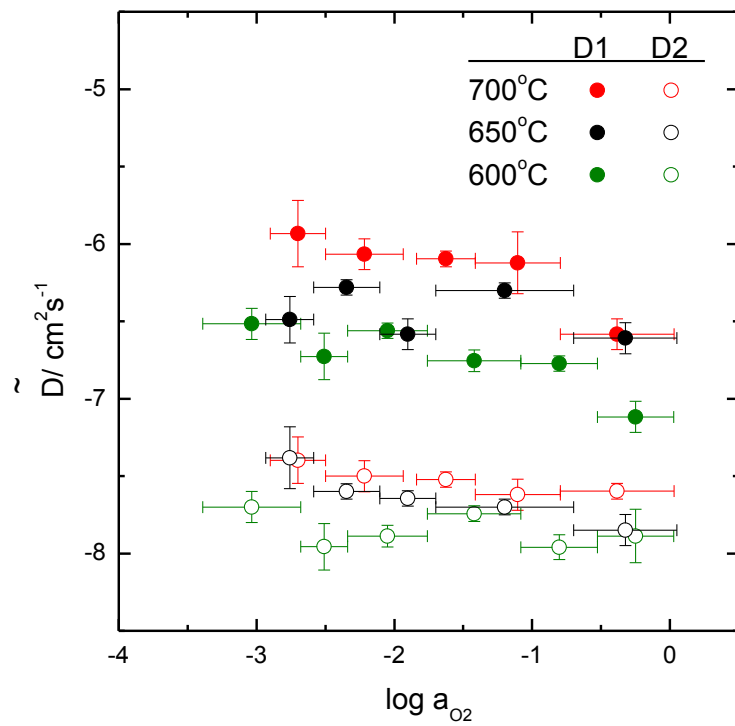
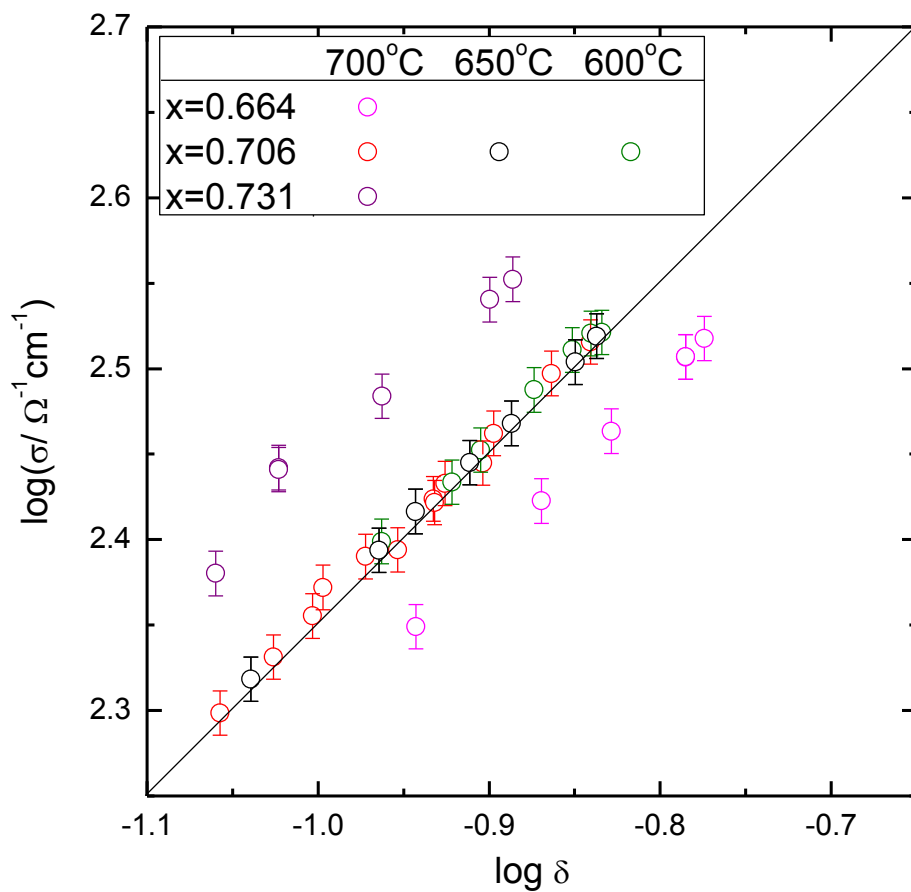


Figure 4.8. Chemical diffusivities of 2 species of Na_xCoO_2 .



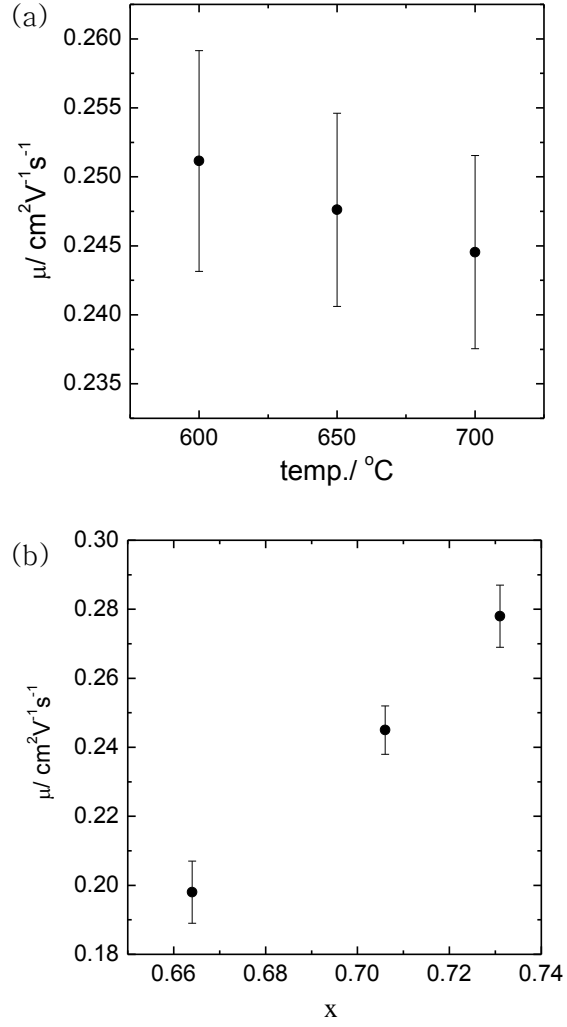


Figure 4.10. Hole mobility of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$.

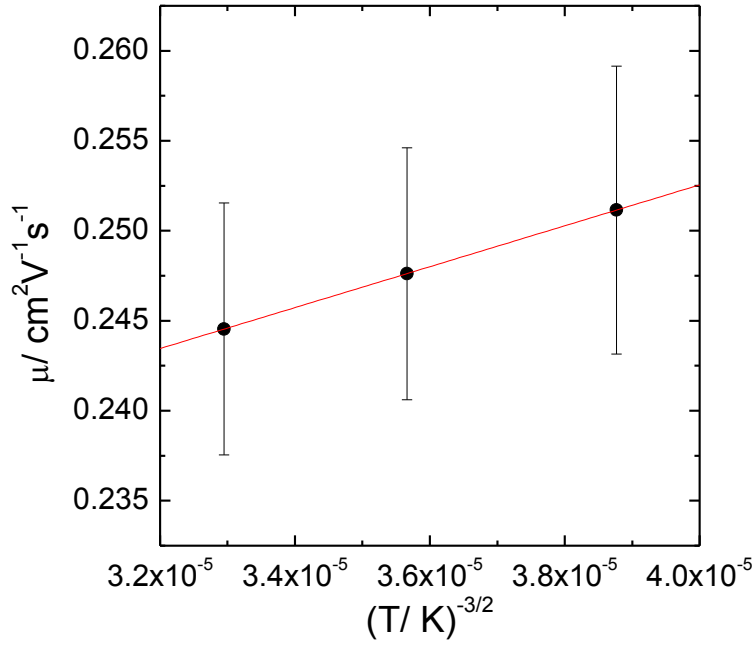


Figure 4.11. Hole mobility presented as a function of $T^{-3/2}$. It shows linear proportion to $T^{-3/2}$ with linear correlation factor of 0.999, which means band conduction is valid in this system.

4.5. 열기전력

열기전력 측정 결과는 Figure 4.12과 같았다. 여기서 열기전력의 부호는 C. Wagner의 정의에 따라 p-type에서 음수가 되도록 하였다.[74] Figure 4.12a로부터 heat pulse 법으로 측정한 열기전력과 steady state 법으로 측정한 열기전력이 전체 온도, 산소 분압 범위에서 예러 범위 안에서 일치하는 것으로 나타났는데, 이는 측정된 열기전력이 이온에 의한 성분은 무시할만하고, 홀에 의한 것임을 의미한다.[74, 75]

비가역열역학에 따르면 p-type semiconductor에서 홀의 열기전력은 다음과 같다. [74]

$$\theta = \theta_h = -\frac{1}{e} \left(\bar{S}_h + \frac{q_h^*}{T} \right) \quad (4.33)$$

여기서 \bar{S}_h , q_h^* 는 각각 홀의 partial molar entropy와 heat of transport를 뜻한다. \bar{S}_h 는 열역학적 관계식에 따라

$$\bar{S}_h = \left(\frac{\partial \mu_h}{\partial T} \right)_{x, \delta} \quad (4.34)$$

인데, 지금까지의 분석 결과 Na_xCoO_2 의 홀은 band conduction하므로, 이에 대해 (4.34) 식을 정리하면,

$$\mu_h = \mu_h^o + kT \ln a_h = \mu_h^o + kT \ln \frac{p}{N_v} \quad (4.35)$$

이므로,

$$\frac{e\theta}{k} = \frac{e\theta_h}{k} = \ln \left(\frac{p}{N_v} \right) + \left(\frac{3}{2} + \frac{S_h^o + q_h^*/T}{k} \right) \quad (4.36)$$

이다. 여기서 N_v 는 valence band edge에서의 density of state를

의미한다. $\left(\frac{3}{2} + \frac{S_h^o + q_h^*/T}{k}\right)$ 는 일반적으로 kinetic term이라 부르는

항으로서, 계의 scattering mode에 따라 달라진다. 격자에 의한 scattering만 있는 경우 이 항은 3 정도의 값을 가진다.[73, 76]

(4.36)을 약간 변형해, $\ln\left(\frac{p}{N_v}\right)$ 항의 분모 분자에 $e\mu_h$ 를 곱하면

열기전력과 전기전도도 사이의 관계를 유도해낼 수 있다.[77]

$$\frac{e\theta}{k} = \frac{e\theta_h}{k} = \ln\left(\frac{\sigma}{N_v e\mu_h}\right) + \left(\frac{3}{2} + \frac{S_h^o + q_h^*/T}{k}\right) \quad (4.37)$$

여기서 만약 N_v , μ_h , q_h^* 가 측정 범위 내에서 홀 농도에 무관한 상수라면,

$$\frac{\partial(e\theta/k)}{\partial \ln \sigma} = \frac{\partial(e\theta/k \ln 10)}{\partial \log \sigma} = 1 \quad (4.38)$$

이 된다. 실제 측정 결과로부터 이를 확인해 보면, Figure 4.13와 같이 기울기가 1보다 작은 것을 확인할 수 있다. 이러한 차이의 원인은 다음 절에서 자세히 다루었다.

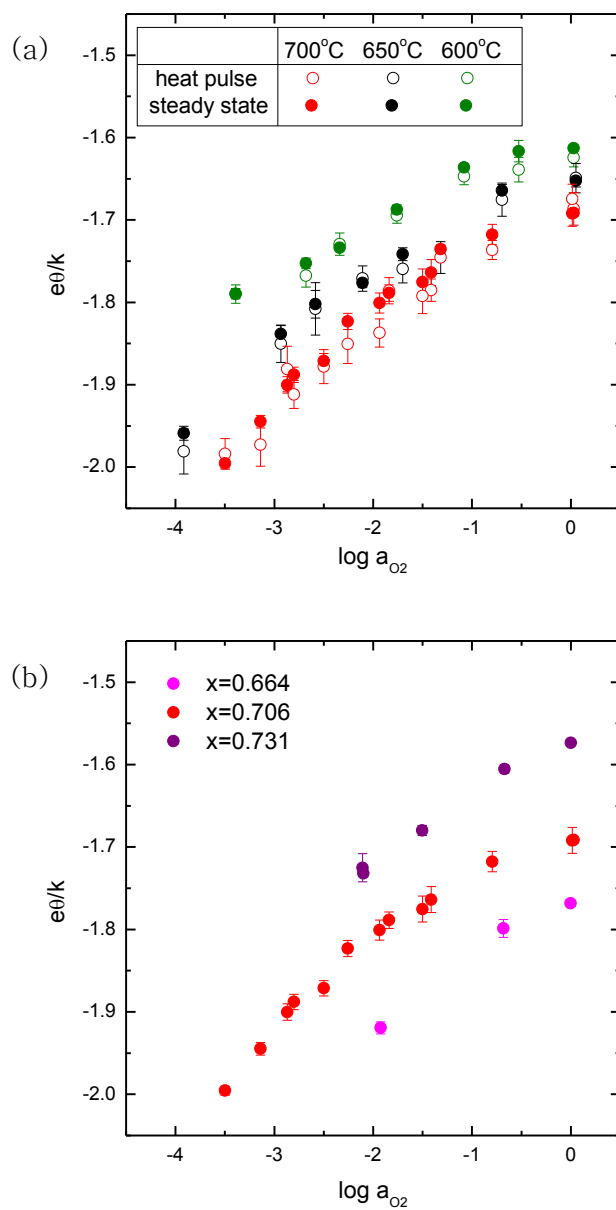


Figure 4.12. Thermoelectric power of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ C$

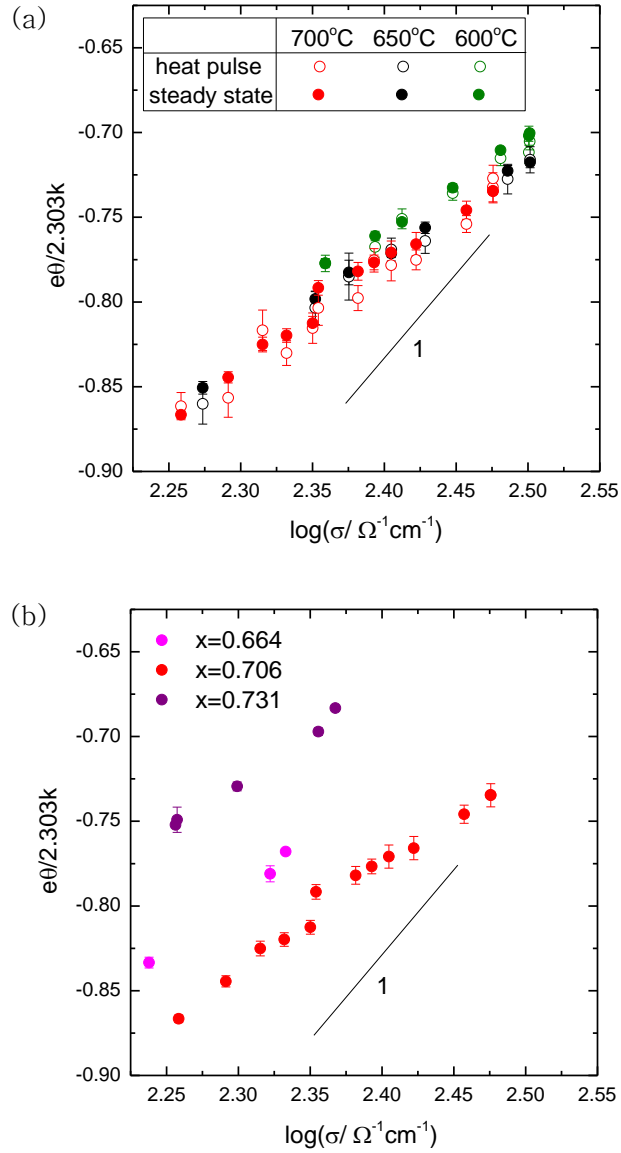


Figure 4.13. Normalized thermoelectric power vs. electrical conductivity of Na_xCoO_2 . (a) x is fixed as $x=0.706$, (b) T is fixed as $T=700^\circ\text{C}$

4.6. positive deviation 현상의 열역학적 분석

4.3-4.5절에서 Na_xCoO_2 의 산소 부정비량, 전기전도도, 열기전력 측정 결과를 확인하였다. 산소 부정비량과 전기전도도는 결합화학적 분석 결과 예상되는 1/4 기울기보다 더 작은 1/10-1/20 정도의 기울기를 보였으며, 이 기울기는 온도가 감소할수록 더 작아지는, 즉 결합화학적 분석 결과에서 예상되는 기울기에서 더 차이가 생기는 방향으로 변화하였다. 이러한 현상은 계가 ideal dilute solution 거동에서 벗어나 positive deviation을 보이는 것으로 해석할 수 있다.[78] 이를 확인하기 위해 positive deviation하는 계에서 나타날 수 있는 일반적인 현상을 기술하고, Na_xCoO_2 에서 이를 실험적으로 관찰할 수 있는지 검토해 보도록 한다.

Na_xCoO_2 와 같은 p-type 산화물에서 계 내부에 존재하는 산소 이온과 계 외부의 기체 산소는 다음과 같은 산화반응식을 통해 평형을 이루고 있다.



$$\mu_o = \eta_{o^{2-}} + 2\eta_h \quad (4.40)$$

여기서 계 내부의 산소 이온은 mass conservation, site conservation과 charge conservation을 만족하는 조건 하에서 structure element들의 다양한 조합으로 표현될 수 있는데 [79], 예를 들면,

$$O^{2-} = O_o^\times - V_o^{\bullet\bullet} \quad (4.41a)$$

$$O^{2-} = \frac{1}{2}V'_{Na} + \frac{1}{2}V'''_{Co} + O_o^\times \quad (4.41b)$$

$$O^{2-} = \frac{1}{2}V'_{Na} + \frac{1}{2}(Co_{Co}^\times - Co_{i2}^{\bullet\bullet\bullet}) + O_o^\times \quad (4.41c)$$

등이 있다. 실제 계에서는 이러한 여러 조합들 중 defect structure에 따라 각 조합들 중 어느 것이 주되게 존재하는지가 결정되는데, 여기서는 defect structure와 무관한 일반적인 경향을 보기 위해 아래와 같이 표현하기로 한다.

$$O^{2-} = \sum_{SE\ i} v_i [i] \quad (4.42a)$$

$$\eta_{O^{2-}} = \sum_{SE\ i} v_i \eta_i \quad (4.42b)$$

여기서 SE i는 특정 조합의 structure element 들을 뜻하며, v_i 는 structure element 조합 상에서의 계수를 뜻한다. (4.40), (4.42b)를 정리하면, 계와 평형을 이루고 있는 산소 기체의 화학퍼텐셜은 아래와 같다.

$$\mu_O = \eta_{O^{2-}} + 2\eta_h = \sum_{SE\ i} v_i \eta_i + 2\eta_h = \sum_{SE\ i} v_i \mu_i + 2\mu_h \quad (4.43)$$

이로부터, 계와 평형을 이루고 있는 산소 기체의 partial molar Gibbs free energy를 구하면, 정의에 따라

$$\begin{aligned}
\Delta \bar{G}_O^M &= \mu_O - \mu_O^o = \sum_{SE\ i} v_i \mu_i + 2\mu_h - \mu_O^o \\
&= \sum_{SE\ i} v_i \mu_i^o + 2\mu_h^o - \mu_O^o + RT \sum_{SE\ i} v_i \ln a_i + 2RT \ln a_h
\end{aligned} \tag{4.44}$$

이다. 여기서

$$\sum_{SE\ i} v_i \mu_i^o + 2\mu_h^o - \mu_O^o = \Delta G_{OX}^o \tag{4.45}$$

$$a_k = \gamma_k \frac{[k]}{N_k} \tag{4.46}$$

임을 이용해 정리하면

$$\begin{aligned}
\Delta \bar{G}_O^M &= \Delta G_{OX}^o + RT \sum_{SE\ i} v_i \ln \frac{[i]}{N_i} + 2RT \ln \frac{[h]}{N_h} \\
&\quad + RT \sum_{SE\ i} v_i \ln \gamma_i + 2RT \ln \gamma_h
\end{aligned} \tag{4.47}$$

이다. ΔG_{OX}^o , N_k , γ_k 는 각각 (4.39)의 산화반응식의 standard

Gibbs free energy, k 가 존재할 수 있는 전체 site의 농도, k 의 activity coefficient이다.

여기서 $\Delta \bar{G}_o^M$ 에 Gibss-Helmholtz 식을 이용하면,

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{H}_o^M &= \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_o^M / T}{\partial 1/T} \right)_{x, \delta} \\
 &= \Delta H_{ox}^o + \frac{\partial}{\partial 1/T} \left(R \sum_{SE\ i} v_i \ln \frac{[i]}{N_i} + 2R \ln \frac{[h]}{N_h} \right)_{x, \delta} \\
 &\quad + R \left(\sum_{SE\ i} v_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right)_{x, \delta} + 2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_h}{\partial 1/T} \right)_{x, \delta} \right)
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

를 얻어낼 수 있다. 여기서 SE i 의 structure element 들은 현재 다루는 열역학적 조건 하에서 주 결합종들 혹은 regular structure element들이기 때문에, 그 농도가 온도와는 무관하고 x, δ 에 의해 결정되거나 일정하다. 따라서 (4.48)을

$$\begin{aligned}
\Delta \bar{H}_O^M &= \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_O^M / T}{\partial 1/T} \right)_{x, \delta} \\
&= \Delta H_{OX}^o + R \left(\sum_{SEi} v_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right)_{x, \delta} + 2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_h}{\partial 1/T} \right)_{x, \delta} \right) \\
&= \Delta H_{OX}^o + H^{XS}
\end{aligned} \tag{4.49}$$

로 나타낼 수 있다.

여기서 H^{XS} 는 계의 nonideality를 대표하는데, 이상거동을 보이는 경우에는 (4.49)에서 $\gamma_k=1$ 로 일정하기 때문에 $H^{XS}=0$ 이 될 것이고, positive deviation하는 경우에는 0가 들어가서 발생하는 structure element들 사이에 서로 섞이지 않으려는 경향이 발생할 것이므로 에너지가 높아져 $H^{XS} > 0$, negative deviation하는 경우에는 서로 섞이려는 경향이 발생할 것이므로 에너지가 낮아져 $H^{XS} < 0$ 을 보인다. 이때 계 내부의 structure element들의 농도는 δ 가 커질수록 많아질 것이기 때문에, structure element들 간의 상호작용 역시 그 크기가 커질 것이다. 따라서 positive deviation하는 경우는 에너지가 더 높아질 것이며, negative deviation하는 경우에는 에너지가 더 낮아질 것이 예상된다. 여기서 (4.49)의 ΔH_{OX}^o 는 정의상 농도에 따른 변화가 없으므로, H^{XS} 의 농도에 따른 변화 양상은 $\Delta \bar{H}_O^M$ 의 농도에 따른

변화 양상과 같다. 이러한 일반적인 거동을 정리하면 Table 4.4에 나타난 것과 같다. Positive deviation하는 경우는 δ 가 커질수록 내부 결합간의 밀쳐내는 상호작용이 증가하여 $\Delta\bar{H}_O^M$ 가 증가하며, negative deviation 하는 경우는 반대로 δ 가 커질수록 $\Delta\bar{H}_O^M$ 가 감소하였다. Ideal 거동을 보이는 경우는 δ 와 무관하게 $\Delta\bar{H}_O^M$ 가 일정했다.

이러한 거동의 실제적인 예를 Figure 4.14에 나타내었다. 이는 positive deviation하는 것으로 이미 알려져 있는 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [80], ideal한 계인 $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ [81] negative deviation하는 계인 $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ [82]에 대해서

$$\Delta\bar{G}_O^M = \mu_O - \mu_O^o = \frac{1}{2}RT \ln a_{O_2} \quad (4.50)$$

와 Gibbs-Helmholtz 식을 이용해 $\Delta\bar{H}_O^M$ 를 계산하여 나타낸 것이다. 이들의 δ 에 대한 거동은 Table 4.4에서 예상한 것과 일치하며 또한 이론적으로 계산된 것 [78, 83]과도 일치했다.

Na_xCoO_2 에서의 산소 부정비량, Figure 4.3를 이용해 같은 분석을

진행하여 $\Delta\bar{H}_O^M$ 를 계산한 결과, Figure 4.15와 같았다. 이 결과에서

보이는 $\frac{\partial\Delta\bar{H}_O^M}{\partial\delta} > 0$ 인 거동은 Table 4.4과 Figure 4.14에서 볼 수 있

듯이, positive deviation하는 계에서 나타나는 것이다.

이러한 positive deviation은 계 내부의 높은 홀 농도가 원인이 되는 것으로 알려져 있다.[78] defect 농도가 충분히 높은 상태에서 defect간의 상호작용이 더 이상 무시할 수 없을 정도로 커지게 되면 nonideal한 거동이 드러나게 되는데, 일반적으로는 charge compensating하는 반대 전하를 띤 defect간의 인력으로 negative deviation 거동을 보이지만, 이때 Na_xCoO_2 에서처럼 양전하를 띤 홀과 $\text{Co}_{i2}^{\bullet\bullet}$ 이 존재하는 CoO_2 layer와 음전하를 띤 V'_{Na} 가 존재하는 Na layer가 물리적으로 떨어져 있는 경우에는 전기적인 인력보다는 Pauli 배타 원리에 의해 나타나는 홀의 degeneracy pressure가 더 크게 작용해 positive deviation을 보이게 된다.[78, 84] hole 농도가 충분히 작다면 ($p/N_v \ll 1$) hole의 농도 및 활동도는 Boltzmann statistics로 근사하여 기술할 수 있지만, hole 농도가 커지면 ($p/N_v \geq 1$) 더 이상 고전적인 모델로 근사할 수 없고, Fermi-Dirac statistics로 기술하여야 한다. Fermi-Dirac statistics에서는 Pauli의 배타 원리에 의해 quantum state 하나 당 하나의 hole 만이 존재해

야 하므로, 같은 수의 hole이 Boltzmann statistics로 기술할 때에 비해 더 많은 수의 quantum state, 즉 더 높은 energy state까지 차지하게 된다. 결과적으로 $p/N_v \geq 1$ 인 계를 Boltzmann statistics에 기반하여 기술하면 hole이 예상보다 더 높은 에너지 혹은 활동도를 가지는 것처럼 보이게 되므로 positive deviation 현상이 나타나게 된다.

홀의 열기전력의 측정 결과에서 $\frac{\partial(e\theta/k)}{\partial \ln \sigma} < 1$ 인 nonideality가 관찰되었다는 것 또한, 홀이 positive deviation을 보인다는 증거 중 하나이다. 열기전력을 홀의 활동도를 고려하여 기술해 보면,

$$\begin{aligned}
 \theta = \theta_h &= -\frac{1}{e} \left(\bar{S}_h + \frac{q_h^*}{T} \right) = -\frac{1}{e} \left(-\frac{\partial \mu_h}{\partial T} + \frac{q_h^*}{T} \right) = \frac{1}{e} \left(\frac{\partial (\mu_h^o + kT \ln a_h)}{\partial T} - \frac{q_h^*}{T} \right) \\
 &= -\frac{1}{e} \left(S_h^o + \frac{q_h^*}{T} \right) + \frac{k}{e} \ln a_h + \frac{k}{e} \frac{\partial \ln a_h}{\partial \ln T} \\
 &= -\frac{k}{e} \left[\frac{3}{2} \ln \left(2 \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} + \frac{q_h^*}{kT} \right] + \frac{k}{e} \ln 2\delta + \frac{k}{e} \ln \gamma_h + \frac{k}{e} \frac{\partial \ln \gamma_h}{\partial \ln T}
 \end{aligned} \tag{4.51}$$

인데, 만약 홀이 ideal 하여 $\gamma_h=1$ 이라면

$$\theta = \theta^{id} = -\frac{k}{e} \left[\frac{3}{2} \ln \left(2 \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} + \frac{q_h^*}{kT} \right] + \frac{k}{e} \ln 2\delta \quad (4.52)$$

이 되어 4.5 절에서 검토한 바와 같이 $\frac{\partial(e\theta/k)}{\partial \ln \sigma} = \frac{\partial(e\theta/k)}{\partial \ln 2\delta} = 1$ 이 될

것이나, 홀이 nonideal 하여 $\gamma_h \neq 1$ 이라면

$$\theta = \theta^{id} + \frac{k}{e} \ln \gamma_h + \frac{k}{e} \frac{\partial \ln \gamma_h}{\partial \ln T} \quad (4.53)$$

이기 때문에 $\frac{\partial(e\theta/k)}{\partial \ln \sigma} \neq 1$ 이다. 이는 단지 홀이 ideal 하나,

nonideal 하나를 보일 뿐 홀이 보이는 nonideality 가 positive deviation 인지는 명확하지 않으나, 현재 계가 positive deviation 거동을 보임은 다른 방법을 통해 확인하였으므로 홀이 보이는

nonideality 가 positive deviation 이라고 생각할 수 있다. 다음
절에서 이러한 가정을 바탕으로 defect structure 분석을 시도하여
독립적인 측정 결과에서 모순 없이 성립함을 확인하도록 한다.

Table 4.4. H^{xs} , and δ dependence of H^{xs} and $\Delta\bar{H}_o^M$ in the case of system shows positive deviation, ideal, and negative deviation behavior.

	H^{xs}	$\frac{\partial H^{xs}}{\partial \delta}$	$\frac{\partial \Delta\bar{H}_o^M}{\partial \delta}$
positive deviation	>0	>0	>0
ideal	$=0$	$=0$	$=0$
negative deviation	<0	<0	<0

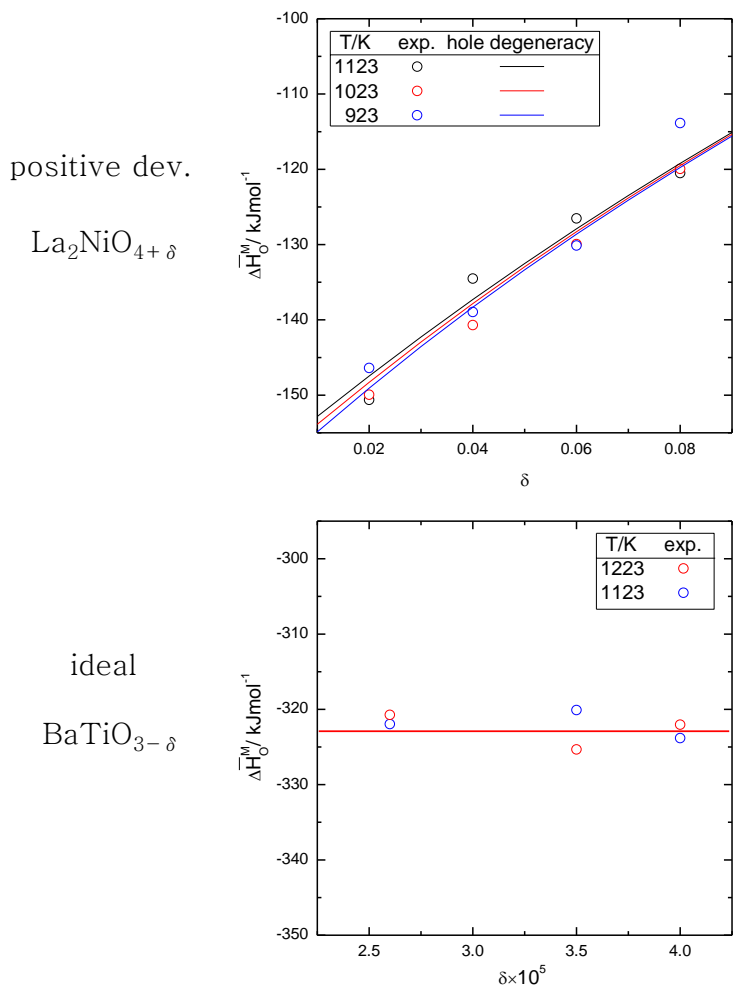


Figure 4.14. δ dependence of $\Delta \bar{H}_0^M$ for the systems known as having positive deviation, ideal, and negative deviation. [80–82]
Solid lines represent theoretical behaviors. [78, 83]

negative dev.

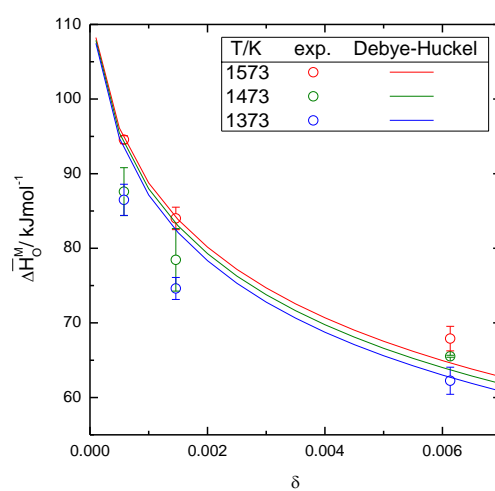
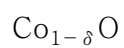


Figure 4.14. (continued)

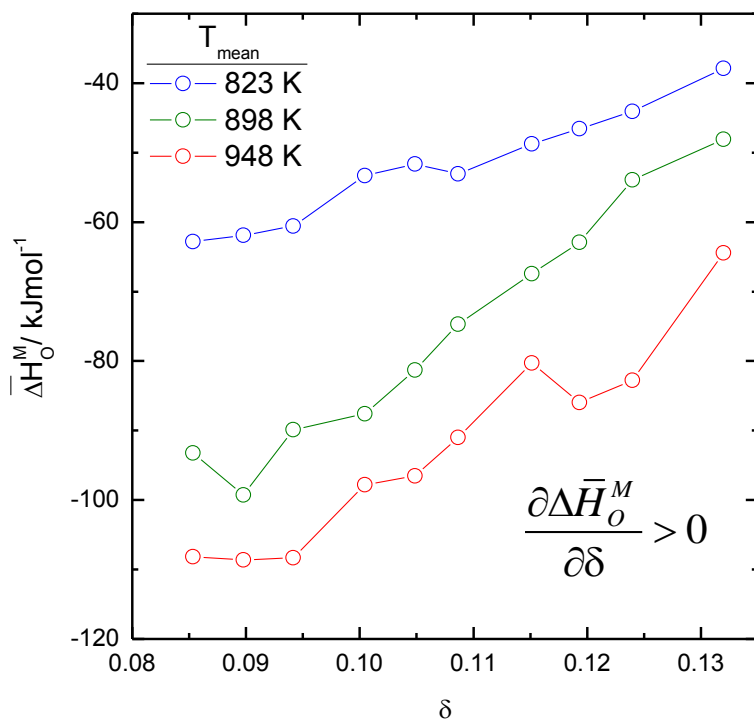


Figure 4.15. δ dependence of $\Delta\bar{H}_o^M$ for Na_xCoO_2 . $\frac{\partial\Delta\bar{H}_o^M}{\partial\delta} > 0$

represents this system shows positive deviation.

4.7. positive deviation을 고려한 defect structure

4.2 절의 결함화학적 분석에 4.6 절에서 확인한 홀의 positive deviation 을 적용하여 (4.4), (4.14), (4.15)를 풀면 아래와 같이 홀의 activity 를 고려한 식으로 쓸 수 있다.

$$\ln a_{O_2} = \ln \left[4 \left(\frac{3(1-x)+2\delta}{1-x-2\delta} \right) \right] + 4 \ln a_h - \ln K_{ox} \quad (4.54)$$

여기서 홀의 activity, a_h 는 Nilsson approximation 을 이용하면 다음과 같이 p/N_V 의 함수로 나타낼 수 있다.[85]

$$\begin{aligned} \ln a_h &= \ln \gamma_h + \ln r \\ &\approx \frac{\ln r}{1-r} + \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} r \right)^{2/3} + \frac{8\sqrt{\pi}r}{3(4+\sqrt{\pi}r)^2}, \quad r \equiv \left(\frac{p}{N_V} \right) \end{aligned} \quad (4.55)$$

여기서 a_h 를 정량적으로 분석하기 위한 도구로 Nilsson approximation 을 이용한 이유는 현재 일반적으로 사용되는 Fermi function 의 근사식들 중 Nilsson approximation 이 가장 넓은 범위에 대해 1 % 내의 작은 오차로 사용 가능하기 때문이다.[85, 86] 이는 Figure 4.16 로 확인할 수 있다.

결과적으로 산소 부정비량의 fitting equation 은 (4.54), (4.55)을 조합하여,

$$\ln a_{O_2} = \ln \left[4 \left(\frac{3(1-x) + 2\delta}{1-x-2\delta} \right) \right] - \ln K_{Ox} + 4 \left(\frac{\ln(2\delta / N_v)}{1-(2\delta / N_v)} + \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{2\delta}{N_v} \right)^{2/3} + \frac{8\sqrt{\pi}(2\delta / N_v)}{3(4 + \sqrt{\pi}(2\delta / N_v))^2} \right) \quad (4.56)$$

가 되고, 전기전도도의 경우에는 $p = 2\delta = (\sigma / e\mu)$ 를 이용하여 (4.56)을 다시 쓰면,

$$\begin{aligned}
\ln a_{o_2} = & \ln \left[4 \left(\frac{3(1-x) + 2(\sigma / e\mu)}{1-x-2(\sigma / e\mu)} \right) \right] - \ln K_{ox} \\
& + 4 \left(\frac{\ln(2(\sigma / e\mu) / N_v)}{1-(2(\sigma / e\mu) / N_v)} + \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{2(\sigma / e\mu)}{N_v} \right)^{2/3} \right. \\
& \left. + \frac{8\sqrt{\pi}(2(\sigma / e\mu) / N_v)}{3(4 + \sqrt{\pi}(2(\sigma / e\mu) / N_v))^2} \right)
\end{aligned} \tag{4.57}$$

이다. 한편, 열기전력의 경우에는 (4.55)를 (4.51)에 대입하여 정리하면,

$$\begin{aligned}
\frac{e\theta}{k} = & - \left[1 + \frac{q_h^*}{kT} \right] + \frac{\ln(2\delta / N_v)}{1-(2\delta / N_v)} + \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2\delta}{N_v} \right) \right)^{2/3} + \frac{8\sqrt{\pi}(2\delta / N_v)}{3(4 + \sqrt{\pi}(2\delta / N_v))^2} \\
& - \left(\frac{2\delta}{N_v} \right) \left(\frac{d \ln N_v}{d \ln T} \right) \left[\frac{(2\delta / N_v)^{-1} - 1 + \ln(2\delta / N_v)}{(1-(2\delta / N_v))^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2\delta}{N_v} \right) \right)^{-1/3} \right. \\
& \left. + \frac{24\sqrt{\pi}(4 + \sqrt{\pi}(2\delta / N_v)) - 48\pi(2\delta / N_v)}{9(4 + \sqrt{\pi}(2\delta / N_v))^3} \right]
\end{aligned} \tag{4.58}$$

이다.

(4.56)를 이용해 Na_xCoO_2 의 산소 부정비량 결과를 fitting 하면 K_{OX} 와 N_V 를 fitting parameter 로 하여 산소 부정비량을 설명할 수 있는데 그 결과는 Figure 4.17 과 같다. 이때 fitting 의 degree of freedom 은 가장 작은 경우가 7($x=0.731$ 인 시편의 경우)이었고, $\chi^2 < 10^{-2}$ 로, fitting 결과의 정밀성을 보장할 수 있었다. 이 분석으로부터 얻은 fitting parameter 들을 정리한 결과가 Table 4.5, Table 4.6 이다. 이로부터 N_V 는 온도가 증가할수록, 또 x 가 감소할수록 커지는 경향을 보였다. 이를 홀의 effective mass 로 변환하면 3-5 정도의 값을 보였는데, 이는 optical conductivity 의 relaxation time 으로부터 구한 결과[87]인 4 와 유사한 것이다. effective mass 는 온도가 증가할수록, x 가 감소할수록 증가하였는데, 온도에 따른 증가는 일반적인 non-parabolic band 를 갖는 반도체 물질에서 일반적으로 관찰되는 경향이다. x 가 감소하는 것에 대해서는 effective mass 를 증가시키는 두 가지 요소가 있을 수 있는데, 하나는 홀 농도의 전반적인 증가로 인해 홀 간의 scattering 이 증가하는 것이고 다른 하나는 ionic defect 농도가 늘어남으로 인해 impurity scattering 효과가 증가하기 때문으로 볼 수 있다. K_{OX} 의 경우, 온도에 따른 경향성을 분석하면 식 (4.4)의 산화반응의 표준반응엔탈피와 엔트로피가 각각 $-(460 \pm 30)$ kJ/mol 과

$-(320 \pm 30)$ J/molK 로 나타났다. 이는 이 계에서 처음으로 알려지는 값이다. 한편 같은 온도는 K_{Ox} 가 x 의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 x 가 증가하면서 Na layer 와 CoO_2 layer 사이의 거리가 감소하기 때문에 [88] 산화 반응을 위해 외부의 산소가 lattice 안으로 들어오는 통로가 좁아져서 반응이 일어나기 어려워지기 때문으로 생각할 수 있다.

다음으로, (4.58)을 이용해 q_h^* 를 유일한 fitting parameter 로 하고, N_V 는 앞선 산소 부정비량 결과의 fitting 결과를 그대로 사용해 열기전력을 positive deviation 을 고려한 defect structure 로 설명한 결과가 Figure 4.20 에 있다. 산소 부정비량 결과에서 얻어낸 N_V 를 사용하여 열기전력 fitting 이 가능했다는 것은 이 두 가지 독립적인 측정 결과가 서로 positive deviation 으로 고려한 defect model 로 일관되게 설명 가능함을 방증한다. 앞서 언급한 열기전력이 ideal 한 기울기인 1 에서 벗어난다는 사실 역시 positive deviation 을 이용한 fitting 결과에서 마찬가지로 관찰되었다. 그리고 이때 q_h^* 값은 일반적인 반도체 물질에서 scattering theory 로부터 이론적으로 [73,89,94] 알려진 값인 $0.5kT$ ($700^\circ C$ 에서라면 약 $0.04eV$)보다 작은 $0.01-0.02eV$ 였다. 다른 positive deviation 하는 계인 La_2NiO_4 [95]에서도 측정 결과 이론값인 $0.5kT$ 보다 작은

0.2kT 정도임이 알려져 있는데, 이 같은 결과가 positive deviation 하는 계에서 보이는 일반적인 특성인지는 불확실하다. 이에 대해 layered cobaltate 들, 그리고 다른 positive deviation 하는 계에서 heat of transport 를 정량적으로 분석하는 후속 연구가 필요할 것이다.

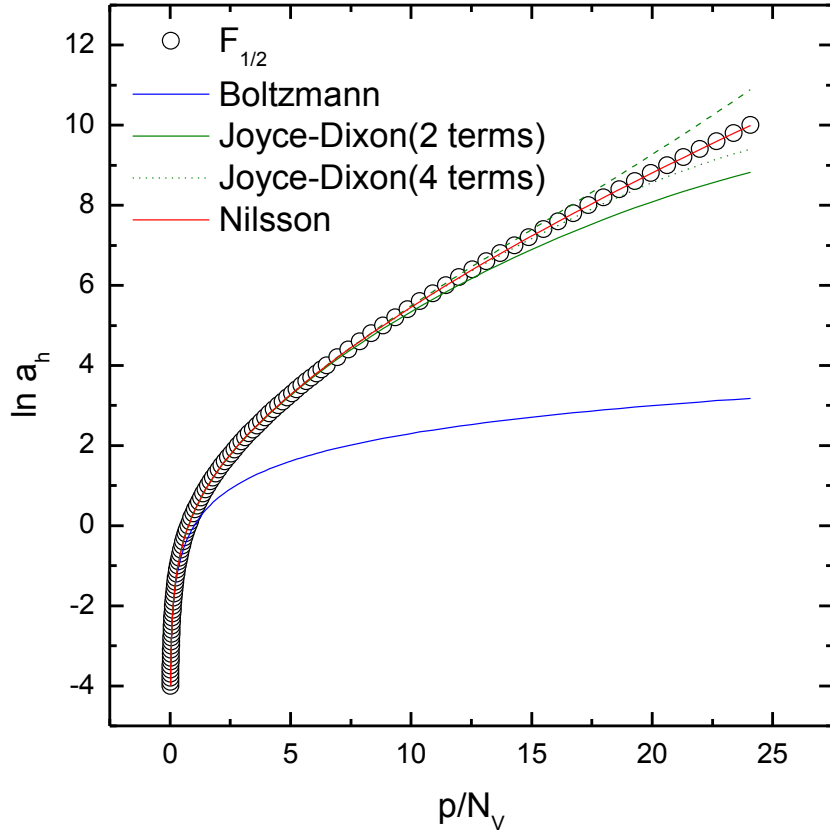


Figure 4.16. Accuracy of various approximation formulae of Fermi function.[85, 86, 90] Nilsson approximation shows widest validity range.

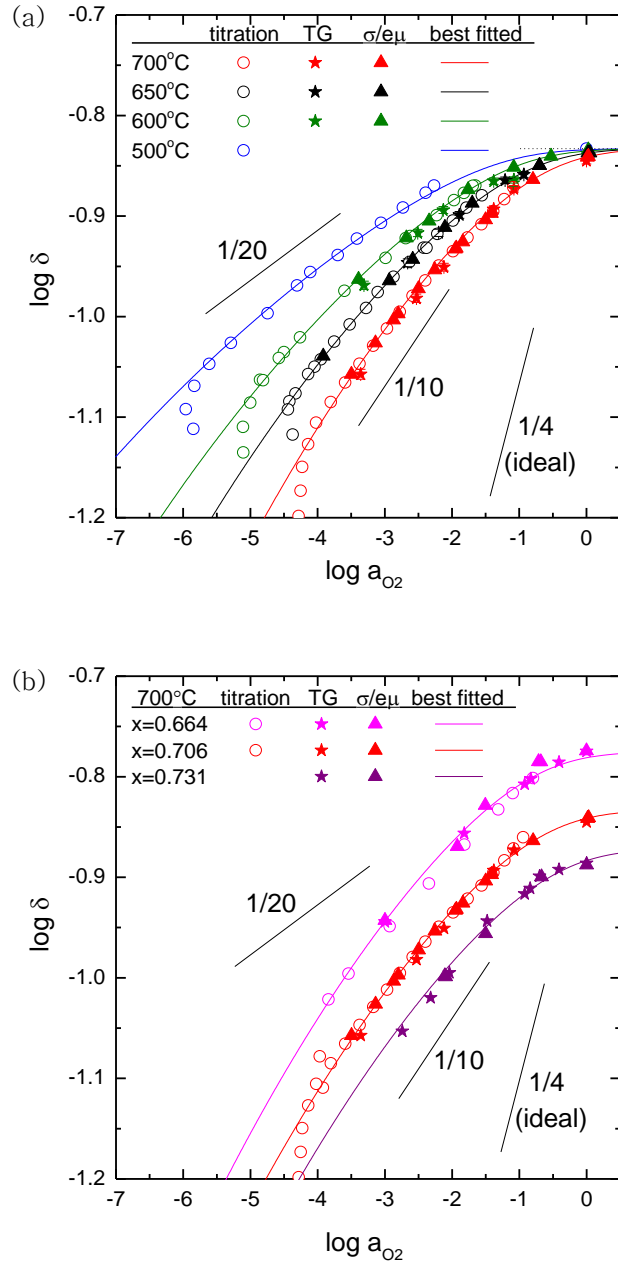


Figure 4.17. Fitting result with defect model includes positive deviation of hole. Solid lines are best fitted result by (4.56)

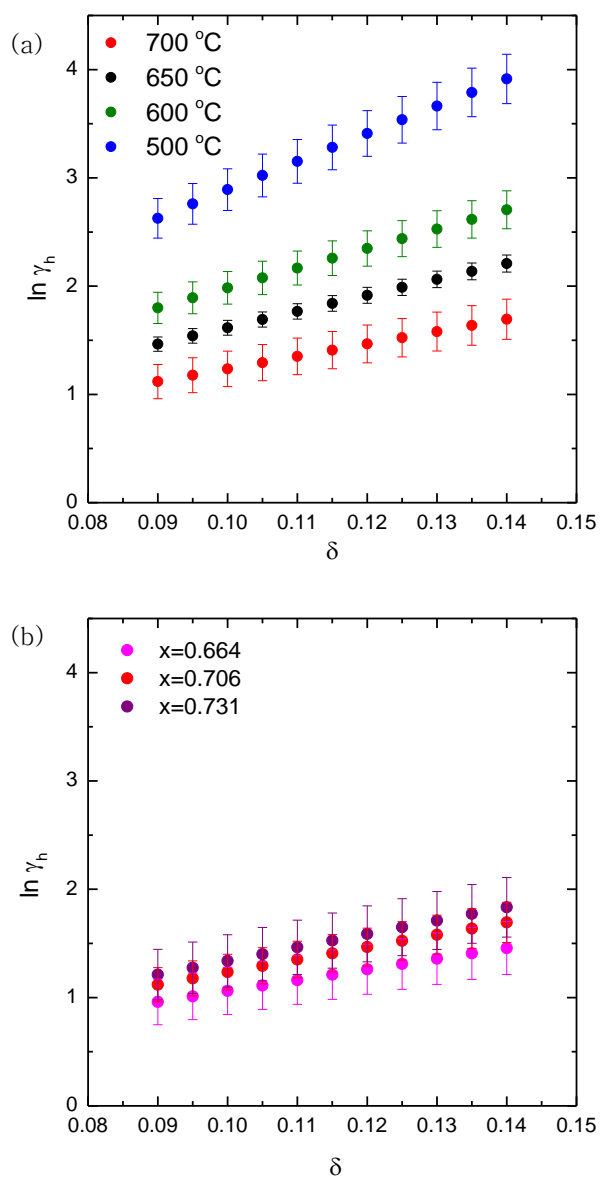


Figure 4.18. Activity coefficient of hole evaluated from defect model includes positive deviation of hole.

Table 4.5. Fitting parameter of solid lines in Figure 4.17a

x=0.706	500°C	600°C
N_V / cm^{-3}	$(0.58 \pm 0.02) \times 10^{21}$	$(0.88 \pm 0.03) \times 10^{21}$
$\log K_{\text{OX}}$	14.7 ± 0.3	11.5 ± 0.2
δ^*	0.135 (fixed)	0.135 (fixed)
m_h^* / m_0	3.15 ± 0.09	3.66 ± 0.15
χ^2	10^{-2}	10^{-2}

x=0.706	650°C	700°C
N_V / cm^{-3}	$(1.09 \pm 0.02) \times 10^{21}$	$(1.45 \pm 0.08) \times 10^{21}$
$\log K_{\text{OX}}$	9.95 ± 0.09	8.2 ± 0.2
δ^*	0.135 (fixed)	0.135 (fixed)
m_h^* / m_0	3.97 ± 0.05	4.33 ± 0.15
χ^2	10^{-3}	10^{-2}

Table 4.6. Fitting parameter of solid lines in Figure 4.17b

700°C	x=0.664	x=0.706
N_V / cm^{-3}	$(1.71 \pm 0.12) \times 10^{21}$	$(1.45 \pm 0.08) \times 10^{21}$
$\log K_{\text{OX}}$	8.3 ± 0.3	8.2 ± 0.2
δ^*	0.154 (fixed)	0.135 (fixed)
m_h^* / m_0	5.1 ± 0.2	4.61 ± 0.16
χ^2	10^{-2}	10^{-2}

700°C	x=0.731
N_V / cm^{-3}	$(1.22 \pm 0.18) \times 10^{21}$
$\log K_{\text{OX}}$	8.0 ± 0.5
δ^*	0.123 (fixed)
m_h^* / m_0	4.4 ± 0.4
χ^2	10^{-2}

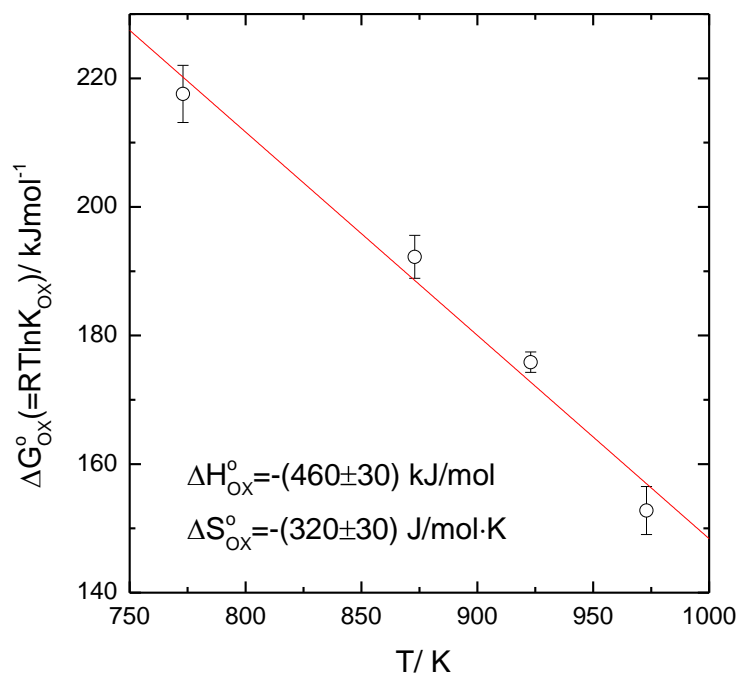


Figure 4.19. Standard oxidation free energy, enthalpy and entropy evaluated from oxidation reaction constant in Table 4.5.

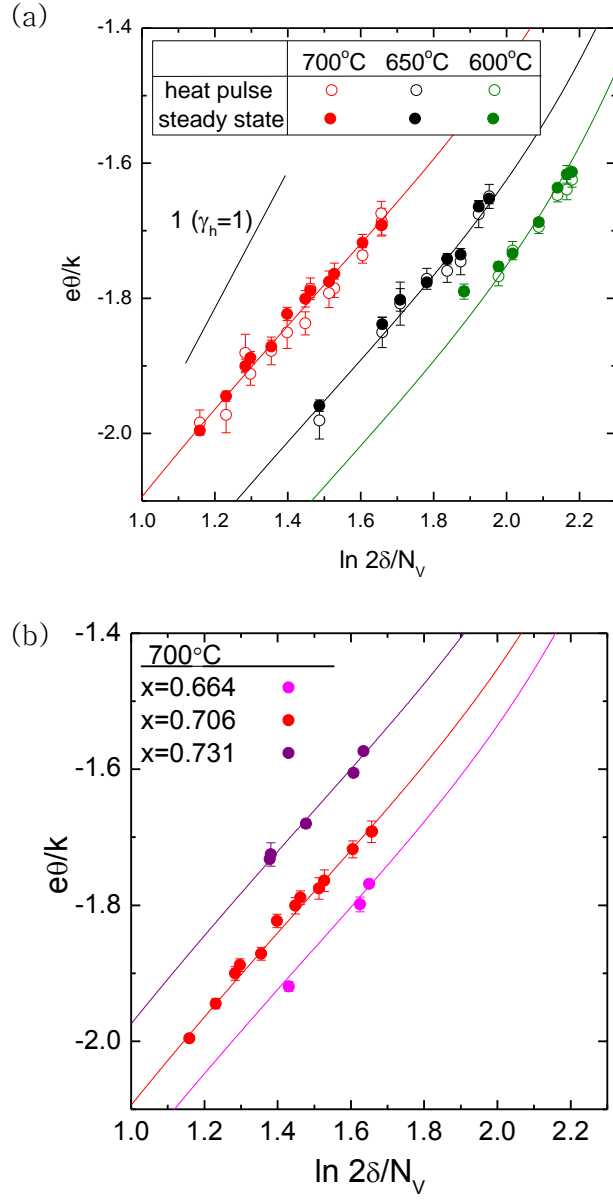


Figure 4.20. Thermoelectric power evaluated from defect model includes positive deviation of hole. Solid lines are best fitted result by (4.58)

Table 4.7. Fitting parameter of fitting results in Figure 4.20.

x=0.706	600°C	650°C	700°C
q_h^* / eV	0.018±0.001	0.015±0.001	0.014±0.001

700°C	x=0.664	x=0.706	x=0.731
q_h^* / eV	0.019±0.001	0.014±0.001	0.008±0.001

4.8. 다른 계에서의 적용성

앞서 살펴본 바와 같이, positive deviation 거동은 CoO_2 layer 에 Boltzmann statistics 로 근사할 수 없을 정도로 높은 농도의 홀이 존재하기 때문으로 보인다. 유사한 cobaltate 계들 역시 높은 홀 농도를 가지는 것으로 알려져 있는데 [20], 그렇다면 마찬가지로 positive deviation 이 포함된 defect structure 를 이용해 해석할 수 있을 것이다. $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ 계는 정량적으로 측정한 산소 부정비량 결과가 이미 있으므로 시험 대상으로 선정하였다.

먼저, 주 결함종은 Schrade 등 [49] 과 동일하게 정하였다. 다만, 2.4 절에서 다룬 바 있듯이, 그 존재가 불명확한 Co'_{Co} 는 고려하지 않기로 한다. 결과적으로 주 결함종은 V'_{RSL} , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, h^{\bullet} 의 세 가지로 선정하였다. 여기서 V'_{RSL} 는 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)$, 혹은 rocksalt layer (RSL) 가 통째로 비어 있는 것을 의미한다. 이는 Schrade 등 [49] 이 다룬 $V_{\text{O,RSL}}^{\bullet\bullet}$, $e_{\text{COL}}^{(1-q)/}$, $h_{\text{COL}}^{q\bullet}$ 과 reference state 의 선정 때문에 차이가 날 뿐 사실은 같은 것이다. reference 로 삼을 perfect structure 를 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)(\text{CoO}_2)$ 로 보는 경우에는 본 연구에서 다룬 바와 같이 V'_{RSL} , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, h^{\bullet} 를 defect 로 고려 가능하고, rocksalt layer 가 부족한

상태인 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_q(\text{CoO}_2)$ 를 perfect structure 로 보는 경우에는

$V_{O, RSL}^{\bullet\bullet}$, $e_{COL}^{(1-q)/}$, $h_{COL}^{q\bullet}$ 를 defect 로 생각할 수 있다.

이들 defect 간의 관계식은

$$V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 = O_O^\times + 2h^\bullet: K_{OX} = \frac{[O_O^\times]a_h^2}{[V_O^{\bullet\bullet}]a_{O_2}^{1/2}} \quad (4.59)$$

$$[V'_{RSL}] = 1 - q \quad (4.60)$$

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + p = [V'_{RSL}] \quad (4.61)$$

이고, 이것을 풀면,

$$\frac{1}{2} \ln a_{O_2} = \ln \left(\frac{7q - 1 - 2\delta}{1 - q - 2\delta} \right) + 2 \ln a_h - \ln K_{OX} \quad (4.62)$$

이다. 여기에 (4.55) Nilsson approximation 을 동일하게 적용하였다. 이것으로 산소 부정비량과 열기전력을 분석한 결과가

각각 Figure 4.21, Figure 4.22 이다. 이로부터 Schrade 등[49]에 비해 defect 를 하나 적게 고려했는데도 산소 부정비량을 잘 설명할 수 있는 것을 볼 수 있다. 또한 산소 부정비량 분석에 쓰인 parameter 를 그대로 사용하여 열기전력을 분석해도 홀 농도와 온도에 따른 거동을 설명할 수 있는 등 독립적인 측정 결과를 일관적으로 해석할 수 있었다.

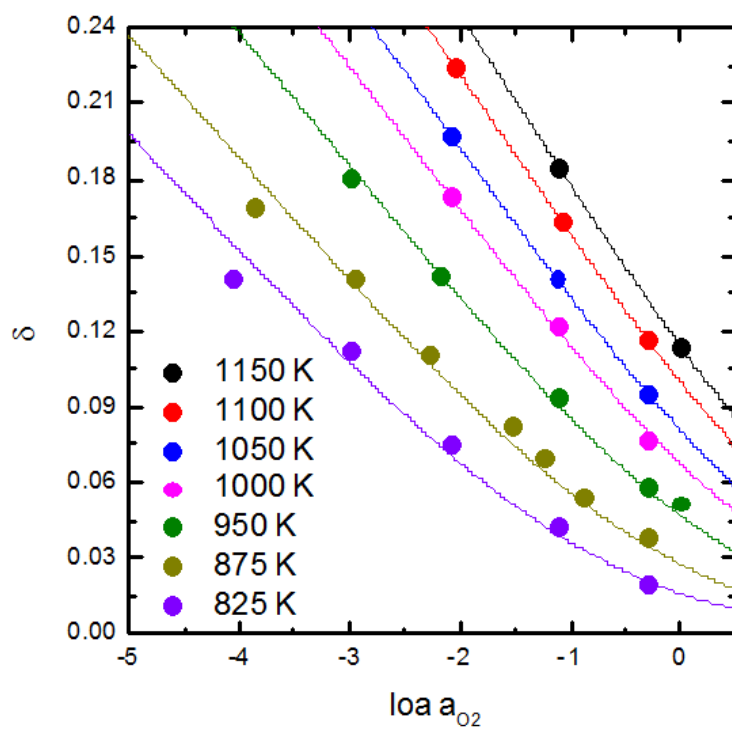


Figure 4.21. Oxygen nonstoichiometry of $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ evaluated by positive deviation model.

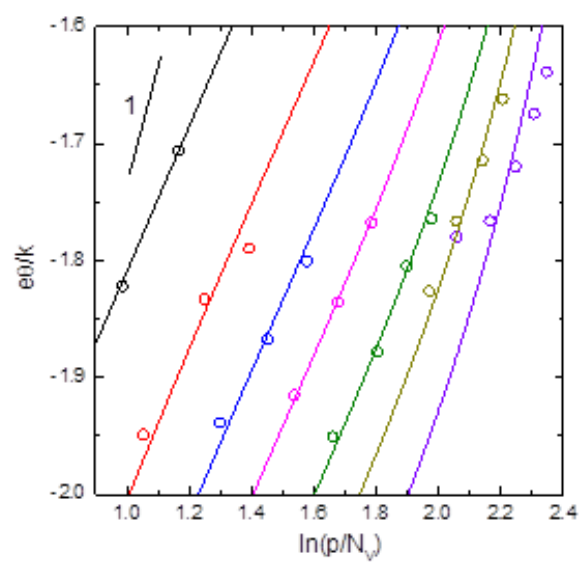


Figure 4.22. Thermoelectric power of $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ evaluated by positive deviation model.

Table 4.8. Fitting parameter of positive deviation model.

T/ K	$N_V/10^{21}\text{cm}^{-3}$	$\log K_{\text{ox}}$
825	0.92 ± 0.22	7.3 ± 0.7
875	1.03 ± 0.19	6.6 ± 0.5
950	1.24 ± 0.17	5.7 ± 0.3
1000	1.5 ± 0.2	5.0 ± 0.4
1050	1.73 ± 0.08	4.47 ± 0.09
1100	2.00 ± 0.03	3.97 ± 0.03
1150	2.4	3.5

5. 결론

본 연구에서는 산화물계 열전재료들 중 가장 높은 성능을 보이는 재료 중 하나인 $\gamma - \text{Na}_x\text{CoO}_2$ 계에서 산소 부정비량, 전기전도도, 열기전력 등의 측정 및 결함화학적 분석을 토대로 결함구조를 정량적으로 분석하고자 하였다.

이 과정에서, $\gamma - \text{Na}_x\text{CoO}_2$ 계에서 존재할 수 있는 모든 종류의 structure element로부터 시작해 존재 가능성이 부족한 종을 소거하는 방식으로 접근하여, 본 계의 이상적인 defect structure를 논하였고, 독립적으로 측정된 산소 부정비량, 전기전도도, 열기전력에서 일관적으로 관찰된 비이상성을 홀의 degeneracy로 인한 positive deviation으로 해석하여 defect structure를 성공적으로 분석할 수 있었다. 이를 이용해 대상계의 전기전도도와 열기전력을 N_V , K_{ox} , μ , q_h^* 를 fitting parameter로서 알아내었으며 이를 이용하면 전기전도도와 열기전력을 열역학적 변수들의 함수로 예측 가능하다.

또한 유사하게 CoO_2 layer를 가진 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ 에서도 동일한 defect model로 산소 부정비량과 열기전력을 해석할 수 있었다. 이로부터 홀이 CoO_2 layer에만 국소적으로 존재하는 layered

cobaltate 물질계에서는 본 연구에서 확인된 positive deviation이 일반적인 현상으로 나타날 수 있음을 보였으나, 여기에 대해서는 다른 물질계에서의 추가 연구가 있어야 할 것이다.

Future work

본 연구에서 Na_xCoO_2 계에 존재 가능한 defect를 탐색하고 여기에 홀의 positive deviation을 추가하여 defect structure를 분석할 수 있었으나, 이들에 대한 실험적인 증거가 부족한 부분이 한계로 생각된다. 먼저 defect 종류 면에서, 최종적으로 다뤄진 V'_{Na} , $\text{Co}_{i2}^{\bullet\bullet\bullet}$, h^\bullet 가 정말로 주요 결함종으로 존재하는지에 대해서는 LiCoO_2 계에서 그러했던 것 [61]처럼 회절 분석의 refinement나 high resolution TEM 등을 이용해 lattice site를 직접적으로 관찰함으로써 확인할 수 있을 것이다. positive deviation 면에서는 농도에 따른 optical absorption 분석을 통해 degenerate system에서 농도가 증가하면서 energy gap이 증가하는 Burstein–Moss effect [100]를 확인하는 등의 방법을 통해 실험적인 증거를 확보할 수 있을 것이다.

한편으로 홀의 positive deviation이 layered cobaltate 물질계에서 두루 성립하는 일반적인 현상인지에 대해 본 연구에서 다룬 Na_xCoO_2 , $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$ 외의 다른 계에 대해 연구할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Vining, C.B., Nat Mater 8(2009) 83–85
2. Mahan, G.D., *Good Thermoelectrics*, in *Solid State Physics*, E. Henry and S. Frans, Editors. 1997, Academic Press. p. 81–157.
3. Terasaki, I., Journal of Applied Physics 110(2011) 053705–4
4. He, J., Y. Liu, and R. Funahashi, Journal of Materials Research 26(2011) 1762–1772
5. Terasaki, I., Y. Sasago, and K. Uchinokura, Physical Review B 56(1997) R12685–R12687
6. Mikami, M., et al., Japanese Journal of Applied Physics 42(2003) 7383
7. Hébert, S., et al., Journal of Physics Condensed Matter 28(2015)
8. Ling, C.D., et al., Journal of Solid State Chemistry 180(2007) 1446–1455
9. Balsys, R.J. and R. Lindsay Davis, Solid State Ionics 93(1997) 279–282

10. Fouassier, C., et al., Journal of Solid State Chemistry 6(1973) 532–537
11. Delmas, C., C. Fouassier, and P. Hagenmuller, Physica B+C 99(1980) 81–85
12. Delmas, C., et al., Solid State Ionics 3–4(1981) 165–169
13. Berthelot, R., D. Carlier, and C. Delmas, Nat Mater 10(2011) 74–80
14. Roger, M., et al., Nature 445(2007) 631–634
15. Zhang, P., et al., Physical Review B 71(2005) 153102
16. Yanli, W., D. Yi, and N. Jun, Journal of Physics: Condensed Matter 21(2009) 035401
17. Yang, H.X., et al., Solid State Communications 134(2005) 403–408
18. Ono, Y., et al., Journal of Solid State Chemistry 166(2002) 177–181
19. Yang, G., Q. Ramasse, and R.F. Klie, Physical Review B 78(2008) 153109
20. Molenda, J., et al., Solid State Ionics 271(2015) 15–27
21. Karppinen, M., et al., Physical Review B 71(2005) 092105

22. Dong, J., et al., *Physica B: Condensed Matter* 403(2008) 1569–1573
23. Simone, C., et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* 24(2012) 475505
24. Blangero, M., et al. *Electronic Properties of 2D Alkali Cobaltites and Related Oxides*. in *Thermoelectrics, 2006. ICT '06. 25th International Conference on*. 2006.
25. Miyazaki, Y., *Solid State Ionics* 172(2004) 463–467
26. Singh, D.J., *Physical Review B* 61(2000) 13397–13402
27. Mukhamedshin, I.R. and H. Alloul, *Physica B: Condensed Matter* 460(2015) 58–63
28. Ray, R., et al., *Physical Review B* 59(1999) 9454–9461
29. Williams, A.J., et al., *Physical Review B* 73(2006) 134401
30. Lee, M., et al., *Nat Mater* 5(2006) 537–540
31. Liu, P., et al., *Solid State Ionics* 179(2008) 2308–2312
32. Tuller, H.L., *Highly Conductive Ceramics*, in *Ceramic Materials for Electronics, Third Edition*, R.C. Buchanan, Editor. 2004, Taylor & Francis.
33. Lee, T., *Mass/charge transport properties under Iso/Non-*

34. Vengust, D., et al., Chemistry of Materials 25(2013) 4791–4797
35. Baster, D., et al., Solid State Ionics 2014)
36. Molenda, J., et al., Solid State Ionics 12(1989) 473–477
37. Stokosa, A., J. Molenda, and D. Than, Solid State Ionics 15(1985) 211–216
38. Tsai, P.H., et al., Applied Physics Letters 96(2010) 141905–3
39. Heikes, R.R. and R.W. Ure, *Thermoelectricity: science and engineering*. 1961: Interscience Publishers.
40. Koshibae, W., K. Tsutsui, and S. Maekawa, Physical Review B 62(2000) 6869–6872
41. Sakurai, H., et al., Journal of the Physical Society of Japan 73(2004) 2081–2084
42. Koshibae, W. and S. Maekawa, Physical Review Letters 87(2001) 236603
43. Yoshiya, M., et al., Journal of Electronic Materials 39(2010) 1681–1686

44. Kim, Y., The Journal of Physical Chemistry C 120(2016)
4173–4182
45. Kim, Y., Journal of Molecular Structure 1099(2015) 317–322
46. Hoang, K. and M.D. Johannes, Journal of Materials Chemistry A
2(2014) 5224–5235
47. Shimoyama, J.I., et al., Japanese Journal of Applied Physics,
Part 2: Letters 42(2003) L194–L197
48. Ohta, H., K. Sugiura, and K. Koumoto, Inorganic Chemistry
47(2008) 8429–8436
49. Schrade, M., et al., The Journal of Physical Chemistry C
118(2014) 18899–18907
50. Truls, N., Journal of the Korean Ceramic Society 47(2010)
19–25
51. Thoreton, V., et al., Journal of Materials Chemistry A 2(2014)
19717–19725
52. Ohtaki, M. and K. Shouji. *Strong influence of CO₂ partial
pressure on inhomogeneous Na distributions and the thermoelectric
performance of polycrystalline NaCo₂O₄ in Thermoelectrics, 2005. ICT
2005. 24th International Conference on. 2005.*

53. Motohashi, T., et al., Applied Physics Letters 79(2001) 1480–1482
54. Kwon, H.S., et al., Journal of Applied Physics 107(2010)
55. Mueller, D.N., et al., Chemistry of Materials 24(2012) 269–274
56. Park, S.-H., *Tailoring of electrolytic domain of ceria-based electrolytes with electron traps* 2008, Seoul National University: Seoul.
57. Kröger, F.A., *The chemistry of imperfect crystals*. 1974: North-Holland Pub. Co.
58. Chiang, Y.-M., D.P. Birnie, and W.D. Kingery, *Physical ceramics : principles for ceramic science and engineering*. 1997, New York; Chichester: Wiley.
59. Pauling, L., The Journal of the American Chemical Society 51(1929) 1010–1026
60. Antolini, E., Solid State Ionics 170(2004) 159–171
61. Gummow, R., et al., Materials Research Bulletin 27(1992) 327–337
62. Lemmens, P., et al., Journal of Physics: Condensed Matter 16(2004) S857

63. Lemmens, P., et al., Physical Review Letters 96(2006) 167204
64. Iliev, M.N., et al., Physica C: Superconductivity 402(2004) 239–242
65. Shannon, R.D., Acta Crystallographica Section A 32(1976) 751–767
66. Abelard, P. and J.F. Baumard, Journal of Physics and Chemistry of Solids 43(1982) 617–625
67. Baumard, J.F. and P. Abelard, Solid State Ionics 12(1984) 47–51
68. Lee, D.K., et al., Journal of Solid State Chemistry 178(2005) 185–193
69. Jung, J.I., S.T. Mixture, and D.D. Edwards, Solid State Ionics 206(2012) 50–56
70. Al Daroukh, M., et al., Solid State Ionics 158(2003) 141–150
71. Gaskell, D.R., *Introduction to the Thermodynamics of Materials, Fifth Edition*. 2003: Taylor & Francis.
72. Nagaraja, A.R., et al., Journal of the American Ceramic Society 95(2012) 269–274
73. Smith, R.A., *Semiconductors*. 1961: University Press.

74. Wagner, C., Progress in Solid State Chemistry 7(1972) 1–37
75. Song, C.-R., *High-Temperature Transport Properties of $BaTiO_{3-\delta}$* . 1998, Seoul National University.
76. Cutler, M. and N.F. Mott, Physical Review 181(1969) 1336–1340
77. Jonker, G.H., Philips Research Reports 23(1968) 131–&
78. Kim, H.-S. and H.-I. Yoo, Solid State Ionics 229(2012) 59–73
79. Rickert, H., *Electrochemistry of solids: an introduction*. 1982: Springer–Verlag.
80. Nakamura, T., et al., Solid State Ionics 180(2009) 368–376
81. Lee, D.K. and H.I. Yoo, Solid State Ionics 144(2001) 87–97
82. Bransky, I. and J.M. Wimmer, Journal of Physics and Chemistry of Solids 33(1972) 801–812
83. Nowotny, J. and M. Rekas, Journal of the American Ceramic Society 72(1989) 1207–1214
84. Kittel, C. and H. Kroemer, *Thermal Physics*. 1980: W. H. Freeman.
85. Nilsson, N.G., Applied Physics Letters 33(1978) 653–654
86. Blakemore, J.S., Solid-State Electronics 25(1982) 1067–1076

87. Lupi, S., M. Ortolani, and P. Calvani, Physical Review B 69(2004) 180506
88. Krockenberger, Y., et al., Applied Physics Letters 88(2006) 162501
89. Korte, C. and J. Janek, Journal of Physics and Chemistry of Solids 58(1997) 623–637
90. Joyce, W.B. and R.W. Dixon, Applied Physics Letters 31(1977) 354–356
91. Park, J.-H. and R.N. Blumenthal, Journal of the American Ceramic Society 72(1989) 1485–1487
92. Navrotsky, A., Physics and Chemistry of Minerals 24(1997) 222–241
93. Wang, M., et al., Journal of The Electrochemical Society 152(2005) J82–J84
94. Janek, J. and C. Korte, Solid State Ionics 92(1996) 193–204
95. Kim, H.-S. and H.-I. Yoo, Physical Chemistry Chemical Physics 12(2010) 4704–4713

96. Song, C.-R. and H.-I. Yoo, Solid State Ionics 120(1999) 141–153
97. Song, C.-R. and H.-I. Yoo, Physical Review B 61(2000) 3975–3982
98. Lee, D.K. and H.I. Yoo, Solid State Ionics 177(2006) 1–9
99. Lee, C.-E. and H.-I. Yoo, Solid State Ionics 179(2008) 338–346
100. Vasheghani Farahani, S.K., et al. Proceedings on Oxide-based Materials and Devices IV (2013)
101. Kim, H.-S. and H.-I. Yoo, Physical Chemistry Chemical Physics 12(2010) 4704–4713
- 101.
102. Simmons, R.O. and R.W. Balluffi, Physical Review 117(1960) 52–61
103. Maier, J., *Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids*. 2004: Wiley.

104. Lim, H.-Y., et al., J. Korean Ceram. Soc. 45 (2008) 802–806

Abstract

Commercialized thermoelectric materials, such as Bi_2Te_3 or other intermetallic compounds, are known to be vulnerable to high temperature or oxidizing atmosphere due to its weak thermal or chemical stability. Thus more stable systems, e.g. oxides, are on demand but they cannot meet the performance criteria. In 1997, Terasaki and his coworkers have re-discovered Na_xCoO_2 as high performance thermoelectric oxide, thenceforth thermoelectric oxides in similar structure to Na_xCoO_2 have been in great interest. However, defect structure of this system still have been in veil.

In this work, for elucidating the defect structure of Na_xCoO_2 , reviewing the reported defect chemical information of the system, ideal defect structure is elucidated at first. Then comparing the ideal defect structure to experimental measurements of defect structure-dependent properties such as nonstoichiometry, electrical conductivity and thermopower,

alternative nonideal defect structure is established. The nonideality is ascribed to hole degeneracy due to high concentration of hole. Further, nonstoichiometry and thermopower of $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$, which have similar crystal structure to Na_xCoO_2 , also can be interpreted by the same nonideal defect structure.

keywords : Na_xCoO_2 , nonstoichiometry, nonideal defect structure, hole degeneracy, $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$

student number : 2010–20636

Publications

1. K.H. Kim, T. Lee, W. Joo and H.-U. Yoo, "Current vs. voltage behavior of Hebb-Wagner ion-blocking cell through compound ($\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_3$) decomposition and decomposition kinetics," Solid State Ionics 267 (2014) 9–15
2. W. Joo and H.-I. Yoo, "Point defect structure of $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$," Solid State Ionics 314 (2018) 74–80

Contributed Presentations

i) domestic conferences and meetings

1. Wonhyo Joo and Han-Il Yoo, "Degradation of Thermoelectric Efficiency of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_{3-\delta}$ with Temperature in Air Atmosphere," Fall meeting of Korean Ceramic Society in 2010 (2010)
2. Wonhyo Joo, Bongseo Kim and Han-Il Yoo, "Thermoelectric Efficiency of $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ with Nonstoichiometry Change," Fall meeting of Korean Ceramic Society in 2011 (2011)

ii) international conferences and meetings

1. Wonhyo Joo and Han-Il Yoo, "Degradation of Electrical Conductivity of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_{3-\delta}$ with Temperature in Air Atmosphere," The 11th Korea-Japan Students Symposium, Seoul, Korea (2010)
2. Wonhyo Joo and Han-Il Yoo, "Nonstoichiometry and Unusual Conductivity vs. Thermopower Correlation in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$," The 18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, Poland (2011)
3. Wonhyo Joo and Han-Il Yoo, "Nonstoichiometry and Thermoelectric Efficiency of $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$," The 8th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan (2011)
4. Wonhyo Joo and Han-Il Yoo, "Thermoelectric Properties of Degenerated Nonstoichiometric Binary Compound $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$," The 13th Korea-Japan Students Symposium, Seoul, Korea (2012)
5. Wonhyo Joo and Han-Il Yoo, "Thermoelectric Properties

and Defect Structure of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$," The 14th International
Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan (2013)